



# Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d'eau auprès de dispositif DIAM

Guillaume Bruny

## ► To cite this version:

Guillaume Bruny. Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d'eau auprès de dispositif DIAM. Autre [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT: 2010LYO10270 . tel-00585596v2

**HAL Id: tel-00585596**

**<https://theses.hal.science/tel-00585596v2>**

Submitted on 29 Nov 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

No d'ordre 270-2010

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon-I

École Doctorale de Physique et d'Astrophysique

pour l'obtention du

DIPLÔME de DOCTORAT

Spécialité : Physique  
(arrêté du 7 août 2006)

Par

*Guillaume BRUNY*

**Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés  
concernant un nombre donné de molécules d'eau auprès  
du dispositif DIAM**

Soutenue le 3 décembre 2010  
devant la Commission d'Examen

Jury :	M. H. Abdoul-Carime	
	M. H. Chermette	
	M. N.V. de Castro Faria	Président du jury
	Mme M. Dinh	
	M. M. Farizon	Directeur de Thèse
	M. F. Gobet	Rapporteur
	M. B. Ille	
	M. S. Ouaskit	Rapporteur



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Spectromètre DIAM</b>	<b>3</b>
1.1 Présentation du dispositif d'irradiation d'agrégats de molécules biologiques . . . . .	3
1.2 Source d'agrégats . . . . .	4
1.2.1 Caractéristiques d'un jet supersonique . . . . .	4
1.2.2 Loi d'échelle . . . . .	5
1.2.3 Influence de la tuyère . . . . .	6
1.2.4 Exemples typiques de distribution d'agrégats . . . . .	7
1.2.5 Source d'agrégats utilisée . . . . .	8
1.2.5.1 Formation des agrégats neutres . . . . .	8
1.2.5.2 Ionisation par impact d'électrons . . . . .	9
1.2.5.3 Accélération des agrégats ionisés . . . . .	11
1.3 Spectromètre de masse . . . . .	13
1.3.1 Description d'ensemble du spectromètre à double focalisation . . . . .	13
1.3.2 Caractéristiques optiques de la ligne de faisceau . . . . .	13
1.3.2.1 Déflecteur électrostatique . . . . .	13
1.3.2.2 Aimant . . . . .	14
1.3.2.3 Quintuplet de quadrupôles . . . . .	14
1.3.2.4 Résolution en masse théorique . . . . .	14
1.3.2.5 Plaques de déviation . . . . .	20
1.3.3 Chambres à fils . . . . .	21
1.3.3.1 Principe de fonctionnement . . . . .	21
1.3.3.2 Visualisation du profil spatial du faisceau . . . . .	22
1.4 Performances du spectromètre . . . . .	25
1.4.1 Gamme de masses accessibles dans le spectromètre . . . . .	25
1.4.2 Production de faisceaux d'agrégats de fortes intensités . . . . .	26
1.4.2.1 Production d'agrégats d'eau protonés . . . . .	26
1.4.2.2 Production d'agrégats mixtes . . . . .	28
1.4.3 Résolution en masse . . . . .	30
1.4.4 Distribution en énergie des agrégats sélectionnés en masse . . . . .	32
<b>2 Système de détection</b>	<b>35</b>
2.1 Spectrométrie MS/MS à temps de vol . . . . .	35
2.2 Temps de vol sans start externe . . . . .	36
2.3 Chaîne d'acquisition . . . . .	38
2.3.1 Chaîne d'acquisition CAMAC . . . . .	38
2.3.1.1 Présentation . . . . .	38

2.3.1.2	Mise en forme des signaux	39
2.3.1.3	Mesures de temps avec le TDC Lecroy 3377	40
2.3.1.3.1	Mesure de la résolution temporelle du TDC	40
2.3.1.3.2	Mode de fonctionnement du TDC	41
2.3.1.3.3	Structure d'un événement dans le TDC et reconstruction des temps d'arrivée	43
2.3.1.4	Acquisition	43
2.3.1.5	Traitement des données du TDC Camac	45
2.3.2	Chaine d'acquisition Acqiris	47
2.3.2.1	Présentation	47
2.3.2.2	Echantillonnage à 8Ghz	47
2.3.2.3	Déclenchement de l'échantillonneur rapide : mode "normal"	48
2.3.2.4	Déclenchement de l'échantillonneur rapide : sur condition logique	48
2.3.2.5	Optimisation de la vitesse d'acquisition	50
2.3.2.6	Analyse des données Acqiris	50
2.3.2.6.1	Détermination du nombre de signaux dans un événement par l'utilisation de la FFT	50
2.3.2.6.2	Détermination des temps d'arrivée	53
2.3.2.7	Réalisation de spectres de fragmentation. Comparaison avec la voie CAMAC	55
2.4	Mouvement des fragments	56
2.4.1	Principe de l'identification des fragments chargés	56
2.4.2	Séparation temporelle des fragments neutres et chargés	57
2.4.3	Simulation du mouvement des fragments	58
2.4.4	Effet de la focalisation sur les fragments chargés	59
2.4.5	Effet de l'emplacement du lieu de collision sur les temps d'arrivée des fragments neutres	60
2.4.6	Effet de la distribution en énergie initiale	61
2.5	Différence de temps de vol	62
2.5.1	Effet de l'emplacement de la collision	66
2.5.2	Séparation des fragments chargés	68
2.6	Détection des fragments	69
<b>3</b>	<b>CID sur agrégats d'eau protonés et agrégats mixtes pyridine-eau</b>	<b>73</b>
3.1	Production d'agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$	73
3.1.1	Nombre magique pour n=21 et n=28	73
3.1.2	Structure des différents agrégats	75
3.1.2.1	Solvatation de la charge	75
3.1.2.2	Structure	76
3.2	Expériences de CID sur les agrégats d'eau protonés	76
3.2.1	Description de la cible	77
3.2.2	Spectrométrie de masse couplée à la mesure du nombre de fragments	77
3.2.3	Présentation des résultats de dissociation induite par collision sur les agrégats d'eau protonés	83
3.2.4	Rapport de branchement	86
3.2.4.1	Méthode de calcul des rapports de branchement	86
3.2.4.2	Rapport de branchement de perte de molécules	88
3.2.4.3	Rapport de branchement de production de fragments chargés	92

3.2.5	Taux de dissociation . . . . .	97
3.3	Production d'agrégats mixtes pyridine-eau . . . . .	101
3.3.1	Ionisation par impact d'électrons : obtention de trois types de pyridine ionisée . . . . .	101
3.3.2	Stabilité relative des agrégats mixtes . . . . .	103
3.3.2.1	Mesure des intensités des agrégats mixtes . . . . .	104
3.3.2.2	Stabilité relative des agrégats de pyridine protonée et d'eau . . . . .	104
3.3.2.3	Stabilité relative des agrégats de pyridine ionisée et d'eau . . . . .	105
3.3.2.4	Stabilité relative des agrégats de dimère de pyridine protoné et d'eau . . . . .	105
3.4	Expériences de CID sur les agrégats mixtes . . . . .	106
3.4.1	Expériences de CID sur la molécule de pyridine isolée . . . . .	106
3.4.1.1	Introduction à la présentation des résultats . . . . .	106
3.4.1.2	CID sur la pyridine ionisée . . . . .	107
3.4.1.2.1	Identification des fragments chargés produits . . . . .	107
3.4.1.2.2	Rapport de branchement des fragments chargés . . . . .	108
3.4.1.3	CID sur la pyridine protonée . . . . .	109
3.4.2	Résultats de CID sur les trois pyridines chacune associée à une ou deux molécules d'eau . . . . .	111
3.4.2.1	Présentation des résultats . . . . .	111
3.4.2.1.1	Effet du degré d'hydrogénation de la pyridine . . . . .	112
3.4.2.1.1.1	Effet sur la stabilité de la pyridine lors d'expériences de CID . . . . .	112
3.4.2.1.1.2	Effet sur la production des fragments chargés . . . . .	113
3.4.2.1.2	Rapport de branchement issu des CID sur $PyrH^+$ et $Pyr^+$ isolée et associée à une et deux molécules d'eau . . . . .	115
3.4.3	Expériences de CID sur la pyridine protonée solvatée : effet de la solvation . . . . .	116
3.4.3.1	Effet de la solvation sur l'affinité protonique . . . . .	116
3.4.3.2	Informations sur la localisation du solvant dans l'agrégat . . . . .	119
3.4.3.3	Détermination de la taille apparente de la molécule . . . . .	122
3.4.4	Taux de dissociation des agrégats mixtes protonés et du dimère de pyridine protoné . . . . .	123
<b>Conclusion</b>		<b>127</b>
<b>Annexe</b>		<b>129</b>
<b>Table des figures</b>		<b>132</b>
<b>Liste des tableaux</b>		<b>136</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>137</b>



# Introduction

L'action des rayonnements ionisants, notamment des faibles doses, sur les systèmes biologiques n'est pas totalement compris de par la diversité et la complexité de ces systèmes mais aussi des mécanismes et des échelles de temps impliqués. Toutefois, les effets à long terme des rayonnements ionisants sur l'organisme vivant (jours, ans) sont relativement bien établis à savoir la mort cellulaire ou l'apparition de lésions chromosomiques (mutation, cancers) [1]. Ces lésions sont très souvent reliées à l'endommagement de l'ADN représentant la bibliothèque génétique. L'ADN, qui est une chaîne moléculaire pouvant mesurer jusqu'à 2m chez l'homme, est formé d'une combinaison de bases élémentaires (Thymine, Cytosine, Adénine et Guanine). De plus, au sein de la cellule biologique, les nucléobases sont entourées par un nombre fini de molécules d'eau [2]. Comprendre les mécanismes physico-chimiques de dégradation impliqués depuis l'unité fondamentale, i.e., la nucléobase jusqu'au macro-système moléculaire, se révèle alors être un formidable challenge, tant sur le plan théorique qu'expérimental.

Les agrégats moléculaires, formés d'un nombre fini de molécules interagissant entre-elles, constituent un système intermédiaire entre la phase gazeuse où la molécule est isolée et la matière condensée. Dans le contexte des sciences des radiations, la possibilité d'irradier un nanosystème moléculaire en phase gazeuse est une nouvelle fenêtre d'observation. En effet, une base d'ADN, entourée d'un nombre contrôlé de molécules d'eau ou encore plus simplement un agrégat de molécule d'eau, constitue un système modèle permettant d'une étude détaillée des premières étapes de réaction physico-chimique nécessaire notamment pour l'élaboration de modèles de microdosimétrie. Cependant, on peut noter que ces agrégats existent dans la nature. Les agrégats d'eau sont présents dans l'atmosphère et sont impliqués dans des réactions chimiques avec les autres constituants présents et dans la formation des nuages noctulescents dans la mésosphère [3]. A une pression d'une atmosphère à 25°C et 85% d'humidité relative, la concentration du dimère et du trimère d'eau sont respectivement mille fois et cinq cent mille fois inférieures à celle de la molécule isolée. Ainsi les réactions chimiques du dimère avec l'intermédiaire de Criegee (molécule présente dans l'atmosphère et issue d'une réaction chimique entre l'ozone un composé carboné) sont cent fois plus fréquentes que les réactions de cette molécule avec la molécule d'eau [4]. Enfin, l'eau liquide reste étonnamment source de nombreux questionnements ; il a été suggéré que les agrégats ont un rôle majeur dans la mobilité anormalement élevée du proton dans l'eau liquide [5].

Lors de l'irradiation, le dépôt d'énergie provoque l'ionisation et ainsi la production d'espèces chargées. Mais, le dépôt d'énergie conduit aussi à la production d'espèces neutres réactives, les radicaux, pouvant provoquer par exemple des cassures des brins d'ADN dans une cellule. Cependant, la production de radicaux libre n'est pas spécifique à la radiobiologie. La spécificité de l'action des rayonnements ionisants dans les systèmes biologiques soulève ainsi l'enjeu de l'observation de la production des radicaux corrélée à celle des espèces chargées. L'étude de la production corrélée d'espèces



---

neutres et chargées revêt alors une double importance tant du point de vue des sciences des radiations que du point de vue instrumental. En effet, traditionnellement, les produits de dissociation des systèmes moléculaires sont expérimentalement mis en évidence à travers des techniques de spectrométrie optique ou de spectrométrie de masse [6]. La spectrométrie de masse est basée sur la caractérisation des produits chargés. De plus, ces techniques consistent le plus souvent à faire interagir un groupe de molécules parents, et la mesure réalisée est une moyenne sur un ensemble global de produits de réaction. De fait, la corrélation entre la production des fragments chargés et celle des espèces réactives neutres issues d'un agrégat donné n'est pas accessible par les techniques standard.

Le dispositif d'irradiation d'agrégats moléculaires (DIAM) de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon a été conçu sur un double challenge :

- Irradier des nanosystèmes moléculaires modèles contenant *un nombre fixé de molécule d'eau*.
- Mesurer la production des espèces neutres et chargées résultant de l'interaction entre les molécules *d'un agrégat donné* lors de l'irradiation.

Un spectromètre de masse équipé d'une source permettant la production d'agrégats d'eau protonés ou d'agrégats mixtes constitués d'une molécule d'intérêt biologique entourée d'un nombre contrôlé de molécules d'eau a été développé. Parallèlement, un système de détection original permettant la mesure des fragments neutres en corrélation avec celle des fragments chargés a été réalisé en s'appuyant sur la technique de détection et d'acquisition "événement par événement". Ces développements expérimentaux s'appuient notamment sur les travaux du groupe IPM sur l'irradiation d'agrégats d'hydrogène [7] de molécules d'eau [8] et des bases de l'ADN [9] isolés en phase gazeuse.

A terme, le faisceau d'agrégats sélectionnés en masse doit croiser un faisceau de protons monocinétiques d'énergie 15-150 keV et de forte intensité. Avant la mise en place de l'étape d'irradiation par proton, des expériences de dissociation induite par collision (CID) ont été effectuées. La mesure de dissociation induite par collision sur un atome neutre est une technique d'analyse classique de la spectrométrie de masse tandem. Cet ensemble de mesure a permis la validation du dispositif de production des agrégats sélectionnés en masse de la méthode de détection et l'obtention de résultats préliminaires sur la caractérisation des agrégats d'eau protonés sélectionnés en masse et des agrégats mixtes composés d'une molécule de pyridine et d'un nombre donné de molécule d'eau.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

- le premier chapitre décrit le spectromètre utilisé pour l'obtention de faisceaux d'agrégats intenses sélectionnés en énergie et en masse ;
- le second chapitre présente le système de détection permettant les mesures de dissociation induite par collision sur un agrégat donné et notamment la mesure des différents fragments chargés et neutres sur un même détecteur ;
- le troisième chapitre présente un aperçu rapide des informations présentes dans la littérature sur la structure des agrégats d'eau protonés et des agrégats mixtes formés lors de ce travail ainsi que les résultats obtenus et leur discussion.

(NB : certaines figures sont en couleurs uniquement dans la version électronique)

# Chapitre 1

## Dispositif expérimental DIAM : le spectromètre à double focalisation

### 1.1 Présentation du dispositif d'irradiation d'agrégats de molécules biologiques

Afin d'étudier l'irradiation de nanosystèmes modèles constitués d'un nombre contrôlé de molécules d'eau, nous avons construit un dispositif permettant l'obtention de faisceaux d'agrégats de forte intensité, sélectionnés en énergie et en masse. Le spectromètre est présenté schématiquement sur la figure 1.1.

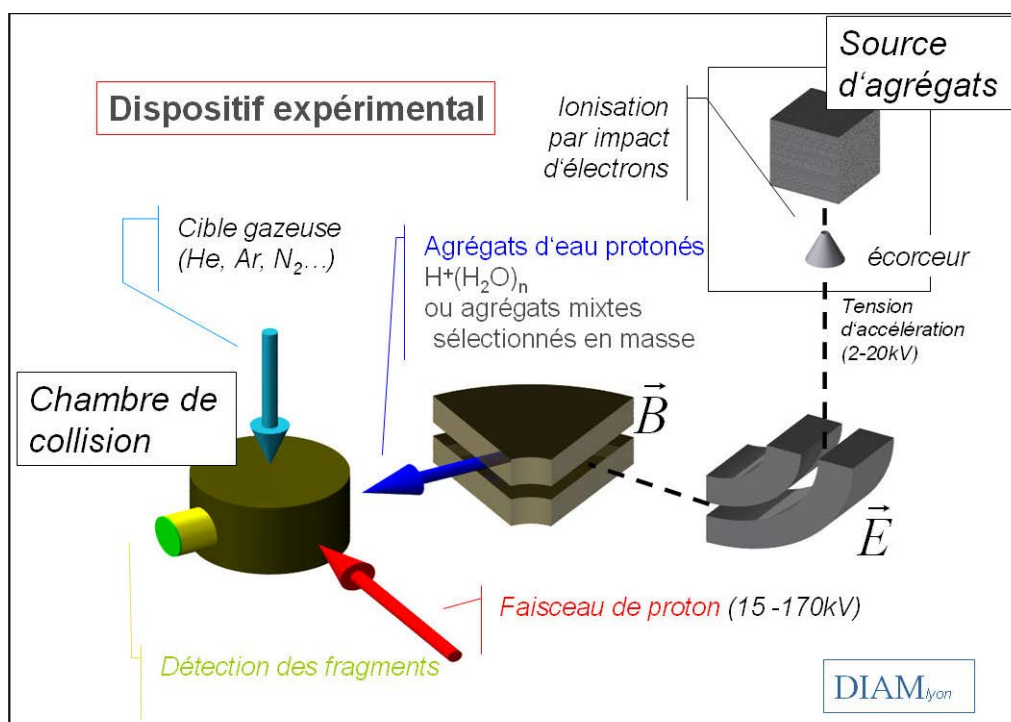


FIGURE 1.1 – Dispositif expérimental DIAM

Il est constitué d'une source d'agrégats, d'un déflecteur électrostatique et d'un aimant permettant la sélection en énergie et en masse. Une chambre de collision permet de croiser les agrégats sélectionnés

avec un jet gazeux (He ou Ar) ou, à terme, avec un faisceau de protons monocinétiques d'énergie 15-170keV. La détection des fragments produits permet l'étude de la dynamique de l'interaction.

Dans ce chapitre sera décrite la ligne de faisceau d'agrégat de la plateforme DIAM (Dispositif d'Irradiation Agrégats Moléculaires). La source d'agrégats, l'ionisation, l'accélération et le guidage des entités produites seront initialement traités. Les différents agrégats et les intensités obtenus, ainsi que la résolution en masse et en énergie mesurées du spectromètre seront ensuite présentés.

## 1.2 Source d'agrégats

Le choix de la méthode de production, en concertation avec J.Martin, ingénieur IN2P3, s'est porté sur l'utilisation d'un jet supersonique. A. Kantrowitz et J. Grey [10] ont été les premiers à suggérer l'utilisation d'un tel jet pour l'obtention de faisceau d'agrégats. Une telle source repose sur la détente d'un gaz à travers le trou d'une enceinte. La densité à l'intérieur du jet est importante ( $\approx 10^{11} \text{at/cm}^3$  [11]), permettant l'obtention de faisceau d'agrégats de forte intensité.

Le fonctionnement d'une telle source est présenté ci-après.

### 1.2.1 Caractéristiques d'un jet supersonique

L'obtention d'un jet supersonique dépend de deux paramètres essentiels : le diamètre  $d$  de l'orifice à travers lequel s'effectue la détente et la pression en amont de cet orifice.

Un jet supersonique est obtenu quand la relation  $d \gg \lambda$  est vérifiée,  $\lambda$  étant le libre parcours moyen de collision.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\delta^2} \frac{k_B T_0}{P_0} \quad (1.1)$$

$\delta$  est le diamètre apparent des molécules,  $T_0$  et  $P_0$  la température et la pression de stagnation en amont de l'orifice.

Au niveau de l'orifice, la fréquence des chocs entre molécule augmente. La détente se traduit par une conversion de l'énergie translationnelle correspondant au mouvement aléatoire des molécules/atomes, en mouvement collectif directionnel du flux de masse. Cette conversion conduit à une diminution de la température translationnelle du jet, associée à une diminution de la vitesse du son  $c$  donnée par [12] :

$$c = \left( \frac{\gamma k_B T}{M} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

Les propriétés du jet supersonique sont souvent exprimées en terme du nombre de Mach défini par  $M_a = \frac{v}{c}$ ,  $v$  étant la vitesse des molécules dans la direction de la détente.

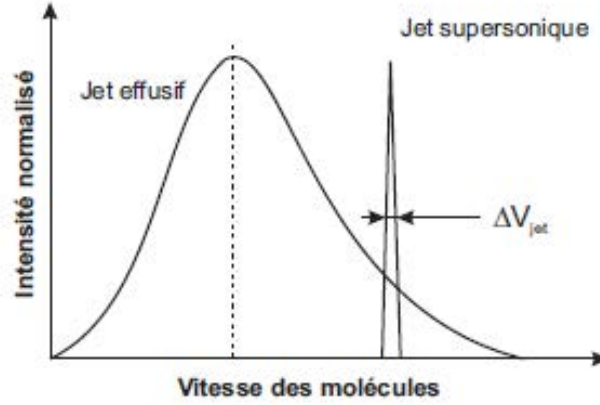
La température translationnelle du jet supersonique est déterminée par la vitesse relative des molécules dans le jet, ou, d'une manière équivalente, par la largeur de la distribution en vitesse  $\Delta v$  qui décroît lorsque le nombre de Mach croît. La vitesse moyenne est donnée par [12] :

$$\langle v \rangle_{sup} = \left( \frac{5k_B T}{M} \right)^{1/2} \approx 2.24 \left( \frac{k_B T}{M} \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

et n'est pas très éloignée de celle d'un jet effusif.

$$\langle v \rangle_{ef} = \left( \frac{9\pi k_B T}{8M} \right)^{1/2} \approx 1.88 \left( \frac{k_B T}{M} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

La structure du jet supersonique est présentée sur la figure 1.2. Les distributions de vitesse en amont et aval du diaphragme sont présentées. On observe que l'augmentation du nombre de Mach conduit à une augmentation de la vitesse moyenne et à un rétrécissement de la largeur de la distribution.



**FIGURE 1.2** – Distribution de vitesse suivant l'axe de la tuyère pour un jet effusif et un jet supersonique [11]

L'estimation de la température du jet peut être faite en première approximation en supposant une détente adiabatique réversible (c'est à dire en négligeant les forces de viscosité des ondes de choc). Dans ce cas la détente est isentropique [12] :

$$\frac{T_0}{T} = \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 1 + \frac{1-\gamma}{2} M_a^2 \quad (1.5)$$

où  $T, P$  sont la température et la pression dans le jet supersonique,  $T_0$  et  $P_0$  sont la température et la pression de stagnation du gaz avant la détente et  $\gamma$  le rapport  $c_p/c_v$ .

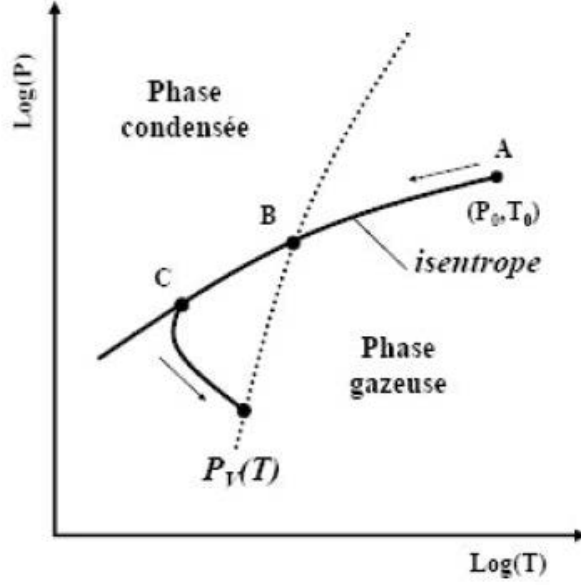
Notons que pour une molécule polyatomique ( $\gamma \approx 1$ ), l'énergie de vibration et de rotation doit être prise en compte en plus de l'énergie de translation. La baisse de température par la détente est alors moins efficace que pour un jet atomique. Dans ces conditions, il est préférable d'utiliser un gaz porteur (Ar, He).

### 1.2.2 Loi d'échelle

La figure 1.3 présente du point de vue thermodynamique le mécanisme de formation des agrégats [13]. Pour les gaz réels, la courbe d'expansion adiabatique croise la courbe de pression de vapeur saturante au point B : le gaz devient saturé. La formation des agrégats se poursuit le long de la courbe d'expansion adiabatique jusqu'à une valeur limite (point C) à partir de laquelle la température va augmenter à cause de la chaleur engendrée par la condensation. La limite de condensation (point C) dépend de l'état thermodynamique donné par le point de saturation et l'échelle de temps et de vitesse de l'expansion.

S'il n'existe pas de théorie prédisant la position du point C et ainsi la formation et la croissance des agrégats à l'intérieur du jet, des lois d'échelle ont été établies en changeant les conditions d'établissement du jet [13]. O. Hagena établit le paramètre d'échelle  $\Gamma$  suivant :

$$\Gamma = n_0 d^q T_0^{sq-f/2} \quad (0.5 < q \leq 1) \quad (1.6)$$



**FIGURE 1.3** – Diagramme de phase expliquant la formation des agrégats d'eau [13]

$n_0$ ,  $d$  et  $T_0$  sont la densité, le diamètre et la température de la tuyère.  $f$  est le nombre de degrés de liberté actifs énergétiquement, et  $s = (f - 2)/4$  pour les jets de symétrie axial. Le paramètre  $q$  est déterminé expérimentalement.

O. Hagena définit, à partir de cette relation, un paramètre réduit  $\Gamma^*$  qui permet d'estimer l'importance du taux d'agrégation.

$$\Gamma^* = \Gamma / \Gamma_{ch} \quad (1.7)$$

avec  $\Gamma_{ch} = r_{ch}^{q-3} T_{ch}^\alpha$ , et  $r_{ch} = (m/\rho)^{1/3}$  et  $kT_{ch} = \Delta h$  (où  $\Delta h$  est l'enthalpie de sublimation).

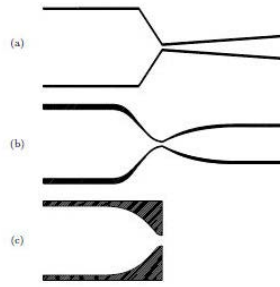
Des écoulements de même  $\Gamma^*$  formeront les agrégats de manière similaire. Expérimentalement, les agrégats commencent à être observés pour des valeurs de  $\Gamma^*$  comprises entre 200 et 1000 [11]. Si  $\Gamma^* < 200$  il n'y a pas de formation d'agrégats. Dans le cas d'une formation massive d'agrégats, la taille moyenne finale de l'agrégat  $\langle N \rangle$  est une fonction de  $\Gamma^*$ .

$$\langle N \rangle = 33(\Gamma^*/1000)^{2.35} \quad (\Gamma^* > 1000) \quad (1.8)$$

Cette relation permet d'avoir un ordre de grandeur de la taille attendue avant ionisation. Les distributions d'agrégats ionisés sont différentes : les tailles attendues sont notamment inférieures, l'ionisation provoquant la fragmentation.

### 1.2.3 Influence de la tuyère

Si la loi d'échelle prend en compte le diamètre de la tuyère, O. Hagena a également étudié l'effet de la géométrie de celle-ci sur la formation des agrégats [14]. Il étudie à cette occasion l'effet de trois types de tuyère : sonique, de Laval, et conique. Ces différentes tuyères sont présentées sur la figure 1.4.



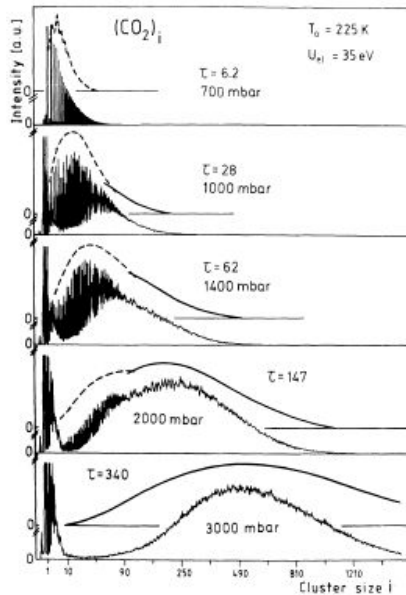
**FIGURE 1.4** – Trois types de tuyère étudiées par O. Hagen et al [14] : a) Tuyère conique b) Tuyère de Laval c) Tuyère sonique

La tuyère sonique est de type convergente, alors que les tuyères conique et de Laval sont successivement convergentes et divergentes. Pour un même diamètre, ces tuyères favoriseront la production d'agrégats de tailles supérieures à celles obtenues avec une tuyère sonique.

Comme nous désirons étudier de petits systèmes modèles (agrégats d'eau protonés d'une vingtaine de molécules d'eau ou agrégats mixtes composés d'une molécule d'intérêt biologique entourée d'une à une quinzaine de molécules d'eau) nous avons choisi de travailler avec un diaphragme de 20 ou 50  $\mu\text{m}$  dont la géométrie finale se rapproche d'une tuyère sonique.

#### 1.2.4 Exemples typiques de distribution d'agrégats

Pour une tuyère donnée, la variation de pression en amont de la tuyère influe sur la distribution d'agrégats obtenus. La figure 1.5 présente différentes sortes de distributions d'agrégats ionisés de  $\text{CO}_2$  obtenues pour différentes valeurs de pression et pour une tuyère de 0.2mm de diamètre et de 20 mm de long [15]. Le paramètre  $\tau$  représente la taille moyenne théorique des agrégats, ajusté pour correspondre aux résultats expérimentaux.



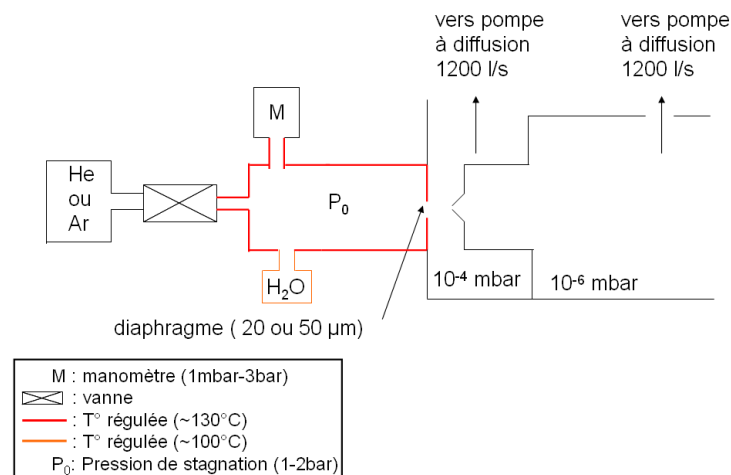
**FIGURE 1.5** – Évolution de la forme de la distribution d'agrégats ionisés  $(\text{CO}_2)_n$  lorsque la taille moyenne des agrégats augmente [15].  $\tau$  représente la taille moyenne théorique des agrégats, ajustée pour correspondre aux résultats expérimentaux.

Dans le cas de la pression de 700 mbar, la distribution a l'allure d'une exponentielle décroissante. Cette distribution est rencontrée lorsque seules des collisions entre agrégats et molécules ont lieu. Lorsque la pression augmente, on observe que la distribution prend l'allure d'une courbe de type "log-normale" traduisant la présence de collisions agrégats-agrégats lors de la détente.

### 1.2.5 Source d'agrégats utilisée

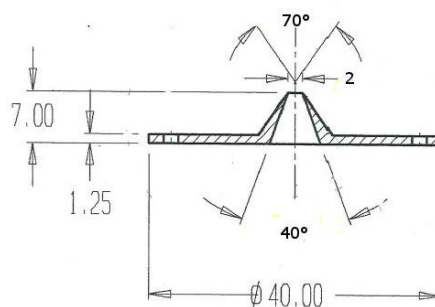
#### 1.2.5.1 Formation des agrégats neutres

La source utilisée dans notre dispositif est schématisée sur la figure 1.6.



**FIGURE 1.6** – Schéma de la source utilisée pour former nos agrégats

Les agrégats d'eau neutres sont obtenus par détente adiabatique de la vapeur d'eau seule ou à partir d'un mélange de vapeur d'eau avec un gaz porteur (Ar ou He). Nous avons vu précédemment que la formation des agrégats dépendait de plusieurs paramètres : taille du diaphragme, rapport des pressions amont et aval, forme de la tuyère... Dans notre dispositif certains paramètres sont fixés et constants d'une expérience à l'autre : la tuyère consiste en un diaphragme de  $20\mu m$ , la vitesse de pompage est fixée par l'utilisation de deux pompes à diffusion dont le débit nominal est de  $1200\text{l/s}$  et l'écorceur consiste en un cône de 7 mm de hauteur et d'ouverture  $\phi$  de 2 mm (cf. figure 1.7).



**FIGURE 1.7** – Schéma de l'écorceur utilisé dans le dispositif

Ainsi, seuls les paramètres s'appliquant à l'entrée de gaz peuvent être modifiés, et ce, à l'intérieur même d'une expérience : il s'agit de la pression partielle d'eau et de la pression totale en amont du

diaphragme.

L'eau est placée à l'intérieur d'un réservoir dont la température est régulée. Un manomètre surmonte ce réservoir et permet de mesurer l'évolution de la pression en fonction de la température. La suite de la ligne d'entrée de gaz est chauffée jusqu'à l'endroit de la détente pour ne pas recondenser la vapeur d'eau. Le mode opératoire est le suivant : une fois que l'eau a été placée dans le réservoir, l'entrée de gaz est pompée par une pompe primaire de manière à supprimer l'air présent dans l'entrée de gaz. Nous chauffons ensuite la ligne jusqu'à une température de 130°C par un premier régulateur de température, en nous assurant que la pression dans le manomètre ne varie pas. Le diaphragme est lui aussi porté à une température supérieure à 100°C par un second régulateur. Un troisième régulateur nous permet d'élever alors progressivement la température du réservoir contenant l'eau et le manomètre mesure la pression correspondante. Nous obtenons ainsi la mesure de la pression de vapeur d'eau. En amont du réservoir se trouve une vanne dont l'ouverture permet l'ajout d'une pression connue (typiquement 2bar) d'un gaz porteur (He ou Ar). L'ouverture de cette vanne ne peut être que brève afin de ne pas condenser l'eau en amont. Une fois cette vanne refermée, la quantité de gaz porteur dans la ligne ne fait que diminuer alors que la pression d'eau reste constante puisque le réservoir continue d'être porté à la température définie. Le ratio eau/gaz porteur varie donc au fur et à mesure que le mélange subit la détente. Nous connaissons cependant à tout moment la pression partielle d'eau (qui est celle mesurée avant ajout éventuel du gaz porteur) et nous pouvons mesurer le temps pour que la pression du manomètre revienne à cette pression initiale.

### 1.2.5.2 Ionisation par impact d'électrons

Afin d'être accélérés puis guidés à l'intérieur du spectromètre et enfin détectés, les agrégats chargés sont formés par impact d'électrons. Lors de l'ionisation par impact d'électrons, il y a production d'ions positifs et négatifs résultant de la dissociation d'agrégats neutres. Nous avons choisi d'étudier les ions positifs. Quelques millimètres après le diaphragme (cf. figure 1.8) se trouvent deux filaments de tungstène de 0.51 mm de diamètre parcourus par un courant pouvant varier de 10 à 20 A. Ce courant est fourni par une alimentation Lambda ZUP 6V-66A et permet d'obtenir, par effet Joule, une intensité de faisceau d'électrons de l'ordre du mA. Ces électrodes sont de plus polarisées négativement par une alimentation Delta ES 0300-0.45 afin d'obtenir un faisceau d'électrons d'énergie typique de 50 eV permettant l'ionisation des molécules présentes dans les agrégats neutres produits dans le jet supersonique. Le courant d'électrons produit par les filaments de tungstène est mesuré par cette alimentation.

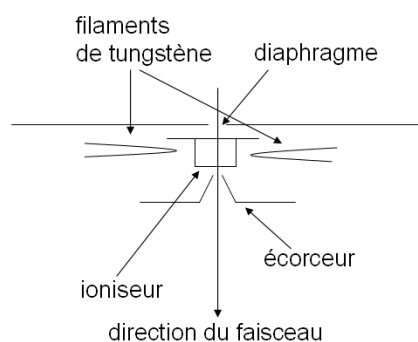
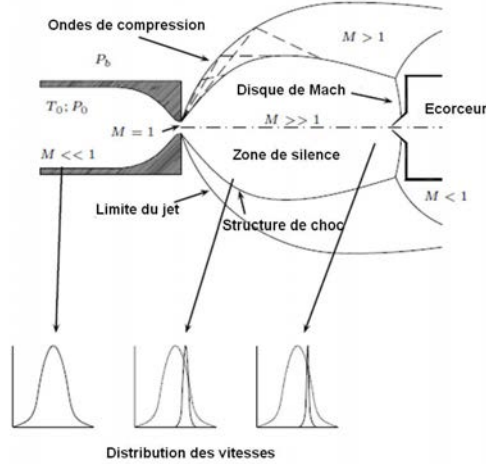


FIGURE 1.8 – Vue schématique du dispositif d'ionisation

La détente s'accompagne de la création d'ondes de choc, délimitant une zone de silence à l'intérieur de laquelle se déroule le phénomène d'agrégation. Le système d'ionisation étant situé à l'intérieur de

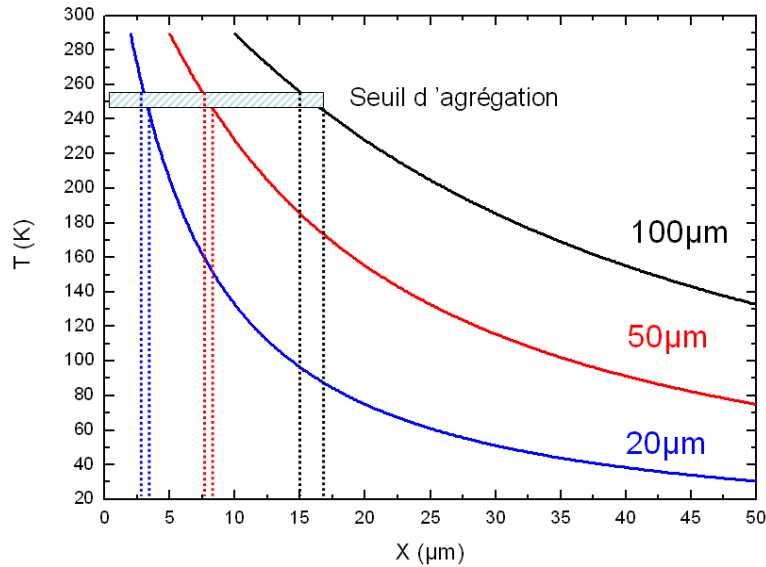


cette zone, il nous faut vérifier si les électrons peuvent perturber la formation des agrégats. La structure du jet supersonique est présentée sur la figure 1.9.



**FIGURE 1.9** – *Structure et caractéristiques du jet supersonique*

La figure 1.10 présente la température du jet en fonction de la taille du diaphragme. Le seuil de nucléation est celui déterminé expérimentalement pour  $H_2O$  par Dieter Barshdorff [16] et les courbes de température sont issues du modèle développé par H.C.W. Beijerinck et N.F. Verster [17] pour les gaz polyatomiques.



**FIGURE 1.10** – *Température en fonction de la distance à l'endroit de la détente, pour différentes tailles de diaphragme. Le seuil de nucléation est issu de [16] et le modèle pour les courbes de décroissance de température de [17].*

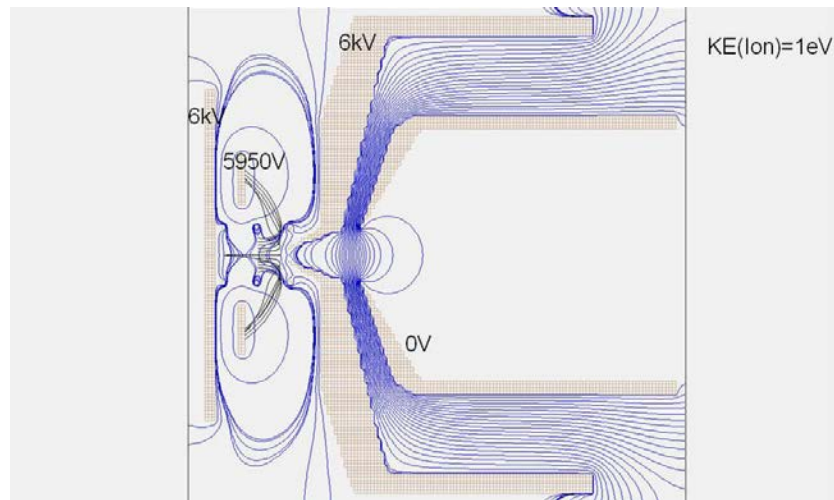
Nous observons que la température décroît en fonction de la distance au lieu de la détente, et ce d'autant plus fortement que la taille du diaphragme est petite. Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus pour une taille de 20  $\mu\text{m}$ . Pour cette dimension, on observe que la nucléation a lieu, au plus tard, 4  $\mu\text{m}$  après le passage de la tuyère. Les agrégats neutres sont donc majoritairement

déjà formés lors de l'impact des électrons.

### 1.2.5.3 Accélération des agrégats ionisés

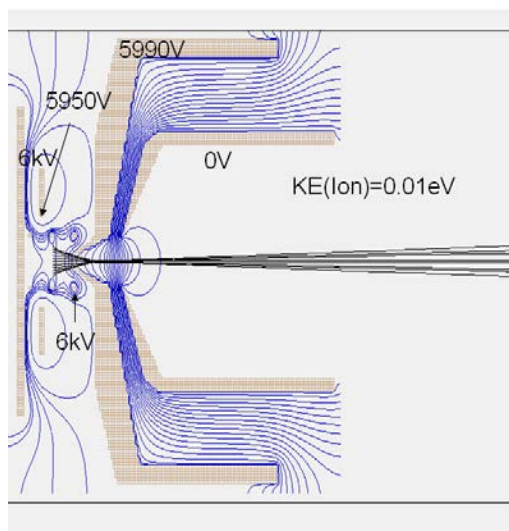
Une fois ionisés, ces agrégats sont accélérés sous une tension comprise entre 2 et 20kV par une alimentation Spellman SL-1200. Une cage de Faraday permet de mesurer le courant d'ion produit. Ce courant augmente avec le courant d'électrons émis par les filaments. Typiquement nous travaillons avec une intensité de quelques dizaines de nA pour pouvoir visualiser le faisceau sur les chambres à fils (cf. partie 1.3.3, p.21). Les spectres de masses sont la plupart du temps réalisés à des intensités inférieures (1nA au maximum au niveau de la cage de Faraday) pour ne pas endommager les détecteurs.

La trajectoire des ions à l'intérieur de la source a été étudiée par le biais de simulations effectuées avec le logiciel SIMION. La géométrie de la source a été reproduite et les différentes tensions ont été associées aux différentes parties. Les résultats des premières simulations sont présentées sur la figure 1.11.



**FIGURE 1.11** – Simulation des trajectoires des ions lors de l'accélération de 6kV : aucun ion (d'énergie 1eV dans la direction de la détente) n'entre dans le spectromètre

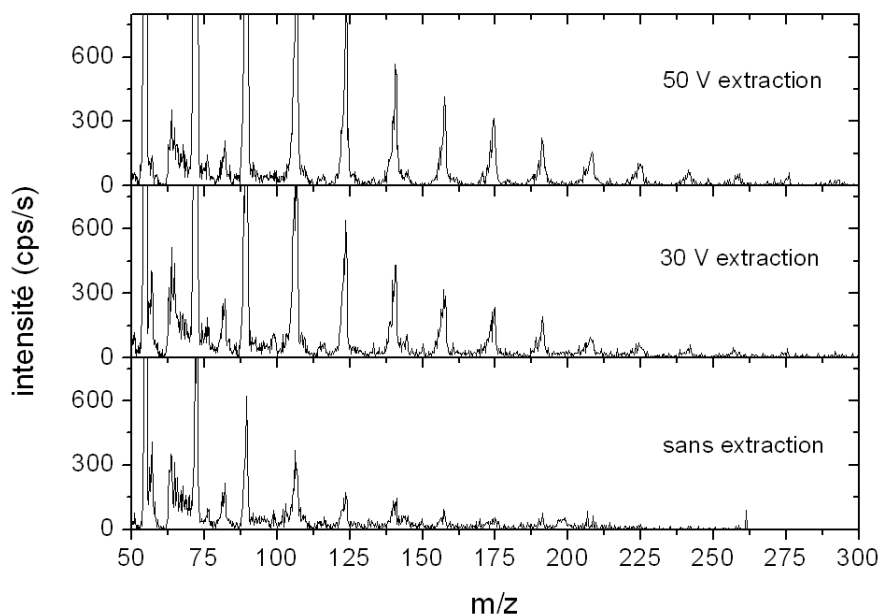
Les trajectoires des particules chargées sont représentées par des lignes noires, les lignes de potentiel étant en bleu. La source est maintenue à une tension de 6kV. Peu après la détente se trouvent les électrodes assurant l'ionisation. La différence de potentiel entre ces électrodes et la source est de 50 V. L'écorceur placé en aval se trouve de nouveau à une tension de 6kV, la suite du spectromètre étant à une tension de 0V. Dans cette simulation, les ions ont une énergie cinétique dans l'axe de la détente de 1eV. D'après la simulation, aucune trajectoire associée à ces ions n'entre à l'intérieur du spectromètre. Afin d'obtenir des faisceaux de forte intensité, il a ainsi été proposé de polariser l'écorceur à une tension de quelques dizaines de volts. Sur la simulation présentée sur la figure 1.12 l'écorceur est soumis à une différence de potentiel de 10 V par rapport à la source.



**FIGURE 1.12** – Simulation des trajectoires des ions lors de l'accélération de 6kV : les ions (d'énergie 0.01eV dans la direction de la détente) sont soumis à une différence de 10V. L'intégralité pénètre dans le spectromètre.

On observe que l'ensemble des trajectoires entre à l'intérieur du spectromètre. Les ions simulés ont une énergie dans l'axe de la détente de 0.01 eV soit une énergie cent fois inférieure à la simulation précédente.

Nous avons mesuré l'effet de cette extraction. La polarisation de l'écorceur est effectuée par une alimentation Knürr-Heinziger LNG 100-5 (0-100V). Sur la figure 1.13 sont présentés trois spectres de masses réalisés à une même tension d'accélération de 6kV pour trois tensions d'extraction différentes (0V, 30V et 50V).



**FIGURE 1.13** – Intensité en fonction du rapport  $m/z$  pour trois tensions d'extraction différentes : 0V, 30V, et 50V. Dans les trois cas, la tension d'accélération est de 6kV.

Trois spectres de masse sont présentés sur cette figure : nous mesurons l'intensité en fonction du rapport  $m/z$ . Chaque pic d'intensité correspond à un ion de masse donné. Les pics étant séparés de 18  $m/z$ , ils sont associés aux agrégats d'eau. On observe que, conformément à la simulation, l'intensité augmente avec la tension d'extraction.

Typiquement nous utilisons une tension de 83V permettant un gain d'intensité (mesuré sur la cage de faraday située peu après la source) d'un facteur 10 à 100.

## 1.3 Spectromètre de masse

### 1.3.1 Description d'ensemble du spectromètre à double focalisation

Le spectromètre de masse est constitué d'un déflecteur électrostatique, permettant l'analyse en énergie des agrégats, d'un aimant permettant la sélection en masse une fois l'analyse en énergie effectuée, et d'un quintuplet de quadrupôles assurant une transmission optimale du faisceau entre le déflecteur et l'aimant.

Ce spectromètre constitue un spectromètre à double focalisation car il focalise à la fois en énergie et en position. Une première de fentes verticales est située au point de focalisation du déflecteur électrostatique et peut permettre, à sa sortie, une sélection fine de la dispersion en énergie du faisceau. Une seconde paire de fentes horizontales peut permettre de nouveau une sélection fine de la dispersion en énergie du faisceau à sa sortie du quintuplet de quadrupôles.

Une première chambre à fils, située 24 cm après les fentes verticales et une seconde située 28 cm après les fentes horizontales permettent une visualisation du profil du faisceau dans la voie.

Des plaques de déviation verticales et horizontales ("steerers") sont placées en amont du déflecteur électrostatique et de l'aimant afin d'optimiser la transmission à l'intérieur du spectromètre.

A l'intérieur du spectromètre règne une pression inférieure à  $10^{-6}$  mbar.

### 1.3.2 Caractéristiques optiques de la ligne de faisceau

La simulation des trajectoires des particules à l'intérieur du spectromètre a été effectuée par J. Hadinger, ingénieur IN2P3 à l'IPNL, avec le programme TRANSPORT [18]. La méthode de calcul ainsi que les différentes matrices associées à chacun des éléments d'optiques constituant le spectromètre sont présentées en annexe (cf. p.129). Les enveloppes de faisceaux présentés ci-après sont issues de ces calculs.

La voie de faisceau peut être partagée en trois parties décrites ci-dessous : le déflecteur électrostatique, l'aimant d'analyse et le quintuplet de quadrupôles.

#### 1.3.2.1 Déflecteur électrostatique

Le déflecteur électrostatique sphérique focalise dans les deux directions et permet l'analyse en énergie des particules du faisceau. Il possède un rayon  $\rho = 0,500m$  et un angle de déviation  $\alpha = 90^\circ$ . La distance entre les électrodes est  $d = 40,0mm$  et sa longueur déroulée est  $L_e = 0,785 m$ . Le programme TRANSPORT, utilisé pour la simulation des trajectoires des particules à l'intérieur du spectromètre ne permettait pas d'introduire un déflecteur électrostatique comme tel, nécessitant l'introduction de sa matrice de transfert [18]. Une première enveloppe du faisceau au niveau du déflecteur a été calculée, pour une même distance objet-déflecteur et déflecteur-image. Le résultat est donné sur la figure 1.14.

Cette figure présente les dimensions de l'enveloppe du faisceau pour les axes X et Y en fonction de la position le long de la voie (axe Z). On observe que les dimensions sont symétriques. Le point  $Z=0$  correspond à la position du point objet et le point  $Z=1$  correspond au point image. La droite verticale

correspond à la lentille symbolisant le déflecteur électrostatique, lentille qui focalise selon les deux directions X et Y. Le faisceau incident est considéré comme étant focalisé au niveau du point objet. La ligne pointillée représente la valeur de la dispersion en énergie en mm%. Les résultats de cette simulation indiquent une dispersion en énergie de 10 mm/% (terme  $R_{36}$  de la matrice de transfert du déflecteur électrostatique). Or, l'équation 3.3 garantissant une sélection en masse indépendamment des fluctuations d'énergie au premier ordre, implique une dispersion en énergie  $R_{36e} = -7,64$  mm% (en effet, le rapport  $\frac{R_{16m}}{R_{11m}}$  a été optimisé en premier, fixant ainsi la valeur du terme  $R_{36e}$ ). Cette valeur ne pouvant être obtenue en mode symétrique, les valeurs de bras d'entrée et de sortie du déflecteur ont été modifiées [18]. La géométrie permettant d'obtenir cette résolution est présentée sur la figure 1.15.

### 1.3.2.2 Aimant

L'aimant est nécessaire pour séparer les différentes masses du faisceau. Il possède un angle de sortie  $\alpha$  de  $60^\circ$  par rapport à l'entrée du faisceau, et un rayon  $\rho_m$  de 0.374 m. Ses pôles sont parallèles et les parties entrée et sorties sont circulaires. Un quadrupôle en entrée (1qy2) et en sortie (2qy2) assurent la focalisation verticale du faisceau. L'enveloppe du faisceau au niveau du secteur magnétique est donnée sur la figure 1.16.

Les quadrupôles sont situés de part et d'autre de l'aimant et assurent une focalisation verticale (la défocalisation induite sur X est visible). L'aimant est symbolisé par un double rectangle et assure une focalisation horizontale. La ligne pointillée représente la dispersion en énergie en mm%. Ainsi, pour des particules ayant une énergie différente de 1% de l'énergie calculée, la dispersion horizontale sera de 15.24 mm.

### 1.3.2.3 Quintuplet de quadrupôles

Le déflecteur électrostatique analyse l'énergie des particules dans le plan vertical alors que le secteur magnétique analyse la quantité de mouvement dans le plan horizontal. Une section optique constituée d'un quintuplet de quadrupôles régulièrement espacés et tournés de  $45^\circ$  autour de l'axe Oz de la direction du faisceau a été installée entre le déflecteur et l'aimant. Son but est d'opérer une rotation du faisceau de  $90^\circ$ , afin que la direction verticale de la dispersion en énergie se retrouve suivant la direction horizontale de la dispersion en quantité de mouvement. Les quadrupôles installés sont alternativement convergent et divergent selon la direction Ox et divergent et convergent selon la direction Oy. Les actions convergentes et divergentes sont ainsi alternées, aboutissant en sortie de quintuplet à la rotation voulue de  $90^\circ$  par rapport à l'axe du faisceau.

### 1.3.2.4 Résolution en masse théorique

La figure 1.17 présente l'enveloppe du faisceau tout au long de la voie. Une paire de fentes verticales est située au point image du déflecteur électrostatique et une paire de fentes horizontale est située au point objet de l'aimant d'analyse. Le pouvoir de résolution d'un spectromètre à double focalisation est donnée par la formule suivante :

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{1}{2} \frac{\rho_m(1 + |G|)}{S|G| + C} \quad (1.9)$$

où  $\rho_m$  est le rayon de l'aimant,  $G = G_e G_m$  le grandissement total de la partie électrique et magnétique, S l'ouverture des fentes situées après le déflecteur et C l'ouverture des fentes situées avant l'aimant. L'aimant ayant un rayon  $\rho = 0.374m$ , le grandissement total G étant de 0,527, pour

des largeurs de fentes de 1mm, le pouvoir de résolution est de :

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{187} \quad (1.10)$$

Les différents éléments composants le spectromètre ainsi agencés doivent assurer une résolution de 1/187. Le tableau 1.1 récapitulent les tensions à porter sur les différents éléments pour un faisceau accéléré à 8kV et à 30kV.

Éléments	$T_{acc} = 30kV$	$T_{acc} = 8kV$
1qx1	-625.1V	-166.7V
5qx1	-625.1V	-166.7V
2qy1	584.9V	156V
4qy1	584.9V	156V
3qx1	-772.1V	205.9V
1qy2	-115.3V	-30.75V
2qy2	-115.3V	-30.75V
Défecteur	$\pm 2400V$	$\pm 640V$

**TABLE 1.1** – Tensions à appliquer pour une énergie d'accélération de 30kV et de 8kV

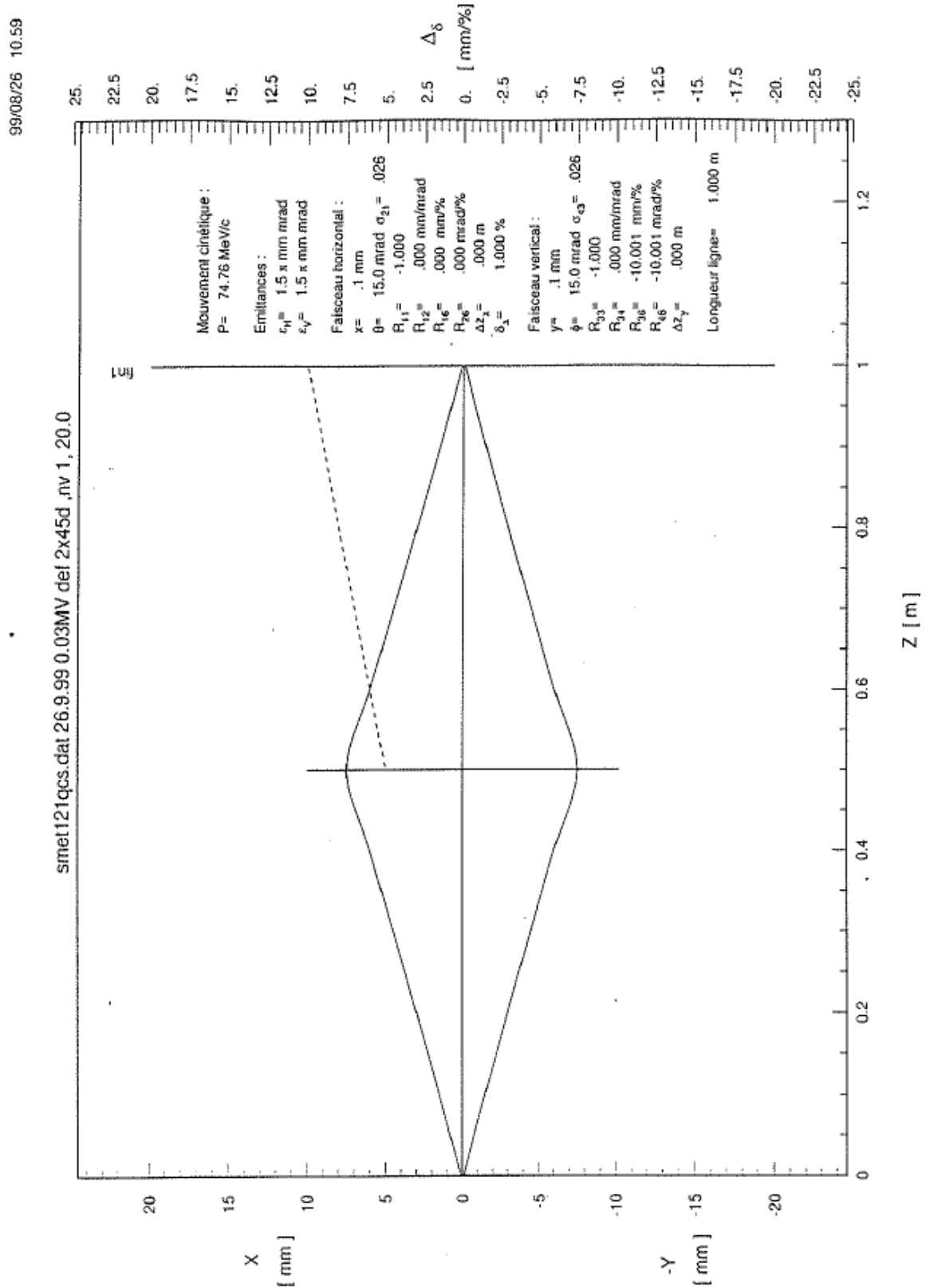


FIGURE 1.14 – Simulation de l'enveloppe du faisceau au niveau du déflecteur électrostatique en fonction de la distance  $Z$  le long de la voie, en mode symétrique : la distance objet-déflecteur est égale à la distance déflecteur image. La dispersion en énergie, schématisée par la ligne pointillée, est de  $-10 \text{ mm/\%}$  [18].

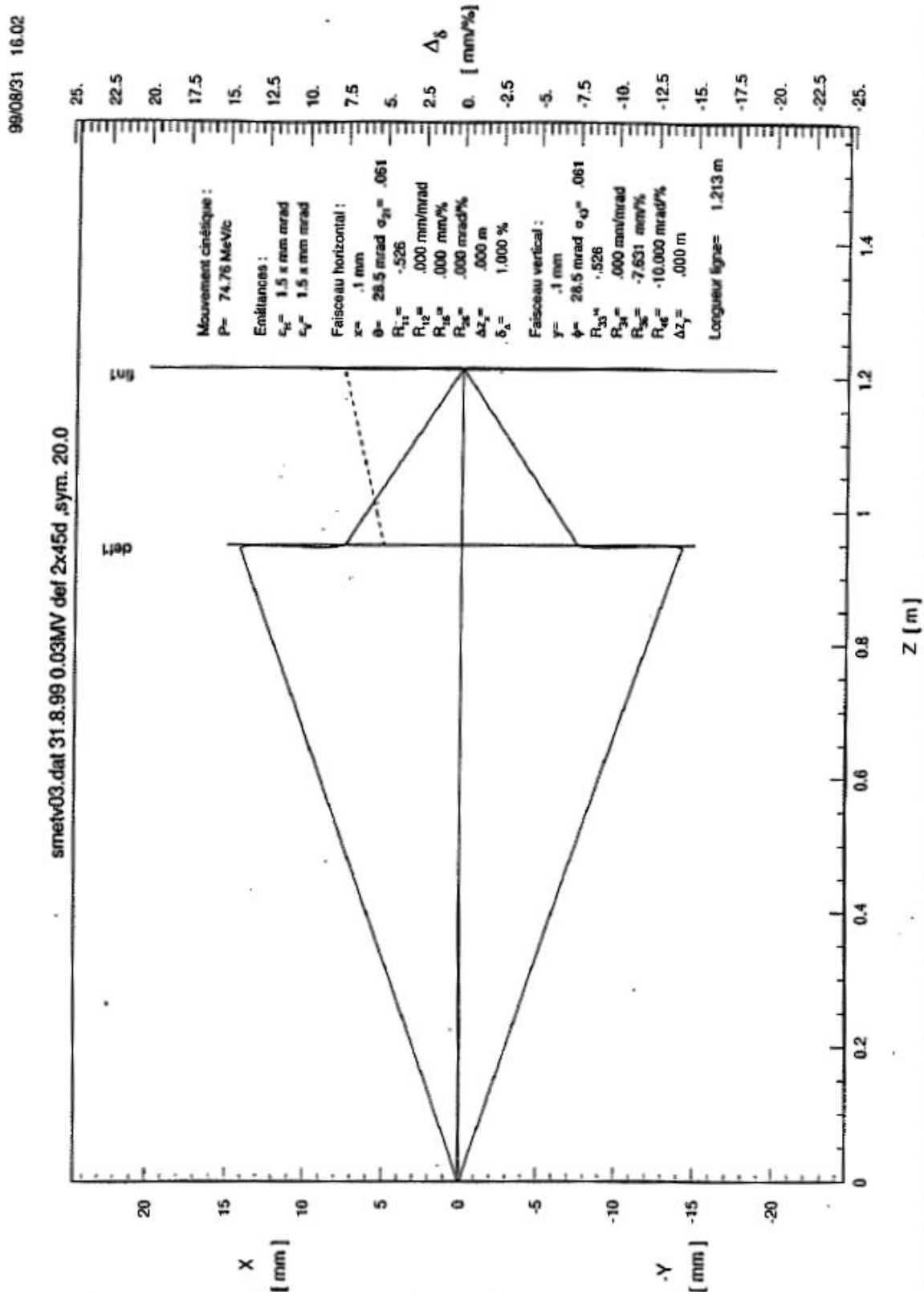
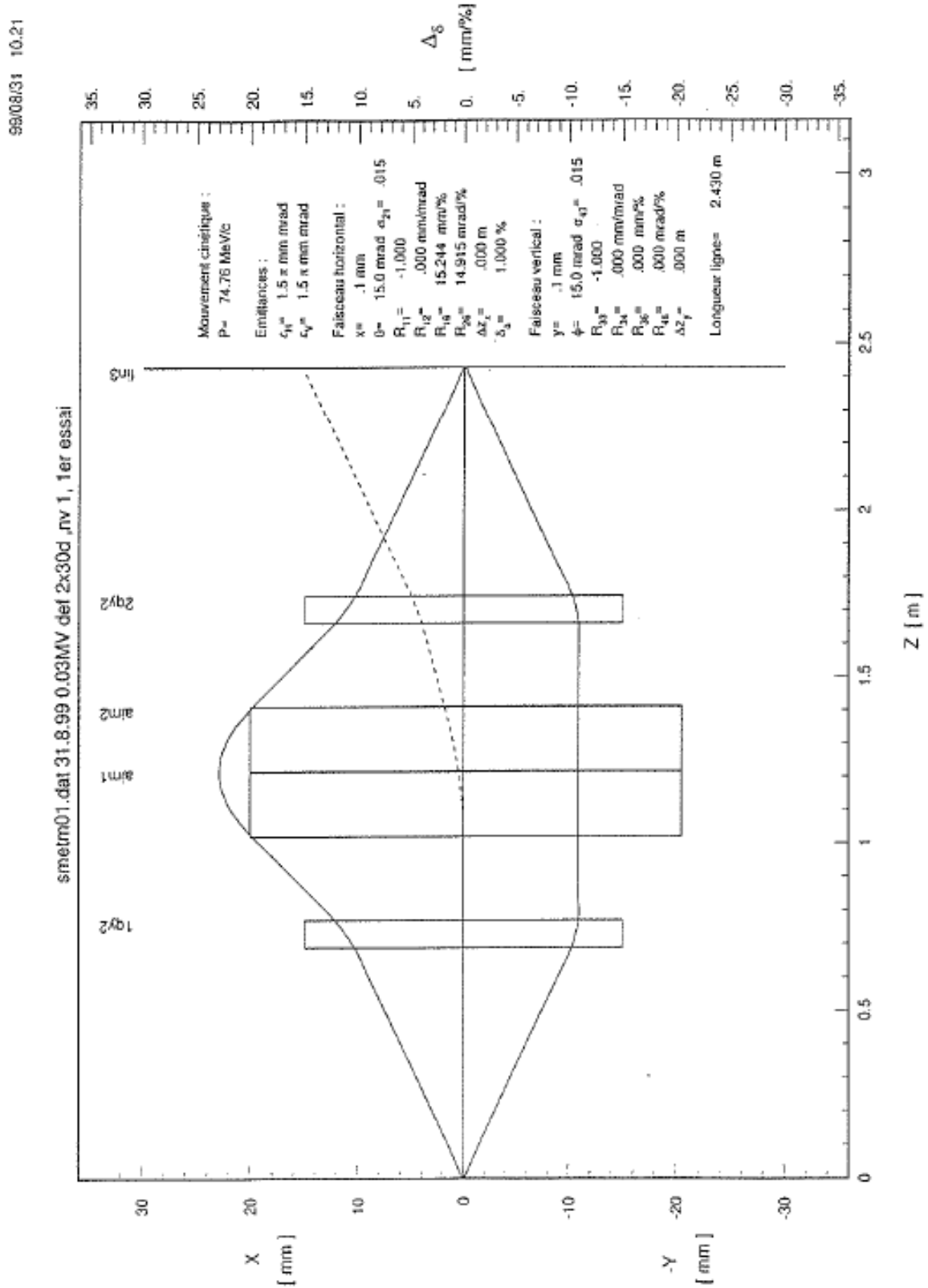


FIGURE 1.15 – Simulation de l’enveloppe du faisceau au niveau du déflecteur électrostatique, en fonction de la distance  $Z$  le long de la voie. Les bras d’entrée et de sortie du déflecteur ont été modifiée (mode non symétrique) afin de satisfaire la condition de dispersion en énergie de  $-7.64 \text{ mm\%}$  [18].





**FIGURE 1.16** – Simulation de l'enveloppe du faisceau au niveau de l'aimant, en fonction de la distance  $Z$  le long de la voie. L'aimant, focalisant selon  $X$ , est schématisé par le double rectangle situé au centre de la figure. Les deux rectangles situés de part et d'autre représentent les quadrupôles assurant la focalisation verticale (selon  $Y$ ) [18].

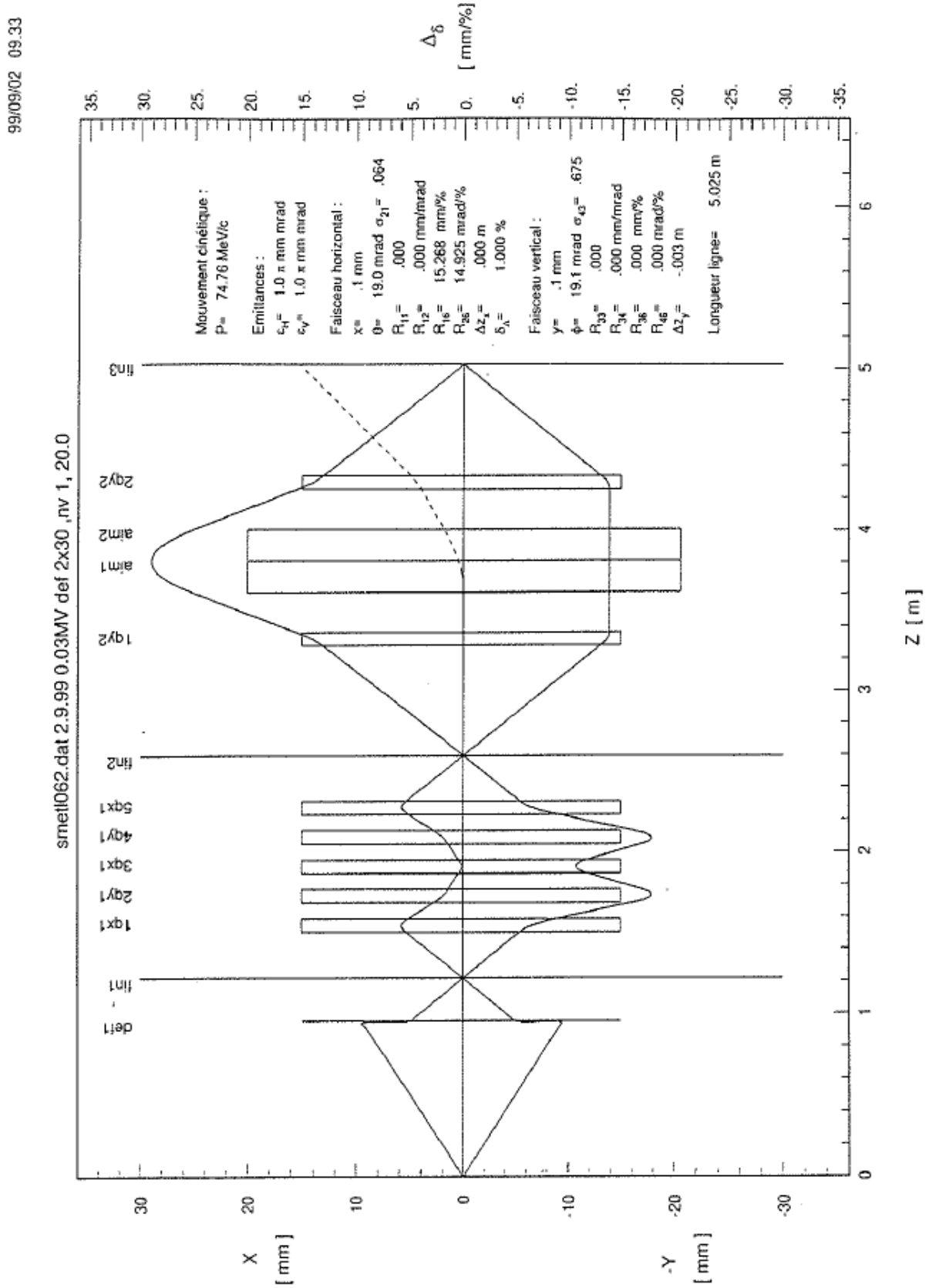


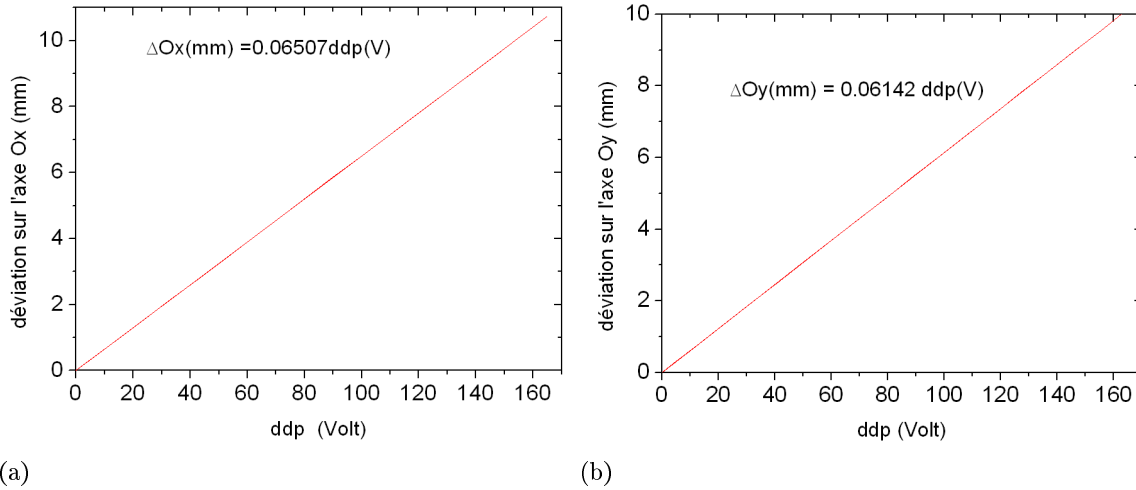
FIGURE 1.17 – Simulation de l'enveloppe du faisceau en fonction de la distance  $Z$  le long de la voie [18].

### 1.3.2.5 Plaques de déviation

Des dispositifs de guidage et de contrôle ont été installés sur la voie de faisceau permettant l'optimisation de l'intensité au point de collision. Des plaques de déviation communément appelées "steerer" permettent le centrage du faisceau dans la voie. Deux ensembles de steerer sont utilisés sur la ligne de faisceau : l'un en amont du déflecteur électrostatique permet d'affiner et d'optimiser le guidage du faisceau et de parer aux éventuels changements de localisation du point source. L'autre, en amont du secteur magnétique, permet d'optimiser les conditions d'entrée dans l'aimant d'analyse, la distance parcourue par le faisceau (3m) constituant un bras de levier amplifiant toute déviation du faisceau en sortie du déflecteur. Chaque ensemble est composé de quatre paires de plaques parallèles de  $2 \times 2\text{cm}$  ; la distance entre deux paires de plaques est de 1.5mm et la distance entre plaques d'une même paire est de 2cm, les paires de plaques verticales et horizontales alternant à l'intérieur d'un même ensemble.

Une utilisation commune des steerers consiste en l'utilisation de potentiels antisymétriques constants sur les deux paires agissant dans le même plan de déviation [19]. Dans ce cas, si l'ion pénètre au niveau des plaques avec une vitesse colinéaire à l'axe de la voie mais en étant non centrée, elle sera réalignée.

Toutefois, le cas le plus probable est que l'espèce ionisée ne présente pas un vecteur vitesse colinéaire à l'axe de la voie (Oz), mais possède aussi des composantes sur (Ox) et (Oy). Nous utilisons dans ce cas des potentiels différents sur les deux paires de plaques parallèles. Des simulations ont été effectuées sur l'effet de ces potentiels, par simple calcul électrostatique sans prendre en compte les effets de bord [19]. Les figures 1.18(a) et 1.18(b) présentent, sous l'effet d'un potentiel appliqué à une seule paire de plaque, la déviation du faisceau par rapport aux axes Ox et Oy respectivement, en fonction de la position z.



**FIGURE 1.18** – Déviation (en mm) à l'entrée du déflecteur d'une molécule d'eau ( $m/z=18$ ) accélérée à 6kV sous l'effet de l'application d'une tension sur une seule paire de steerers Ox (a) et Oy (b)

On observe que dans les deux cas, l'application d'une tension de 20 V permet de déplacer d'1 mm la particule accélérée à 6kV selon l'axe Ox et Oy. Expérimentalement, ce déplacement de 1 mm est visualisé sur les chambres à fils (voir ci-après) pour une tension de 25 V.

### 1.3.3 Chambres à fils

Les chambres à fils permettent de caractériser la position, la forme, et l'intensité du faisceau. Une première chambre à fils est disposée en sortie du défecteur électrostatique, 24 cm après les fentes verticales. Une seconde chambre à fils est placée en amont du secteur magnétique, 28 cm après les fentes horizontales.

#### 1.3.3.1 Principe de fonctionnement

Un module de chambre à fils est constitué d'un plan de fils, d'un module d'amplification et de mise en forme et d'un module de synchronisation. Un plan de fils est constitué de 32 fils, 16 verticaux et 16 horizontaux, espacés, selon les plans de fils, de 1 ou 1.5mm. Lorsqu'un ion entre en collision avec un fil, un courant est engendré. Ce courant est amplifié, converti en tension, et les tensions des 32 fils sont ensuite concaténées par un module de multiplexage. Sur la figure 1.19 est représenté le schéma du système de contrôle des deux modules de chambre à fils.

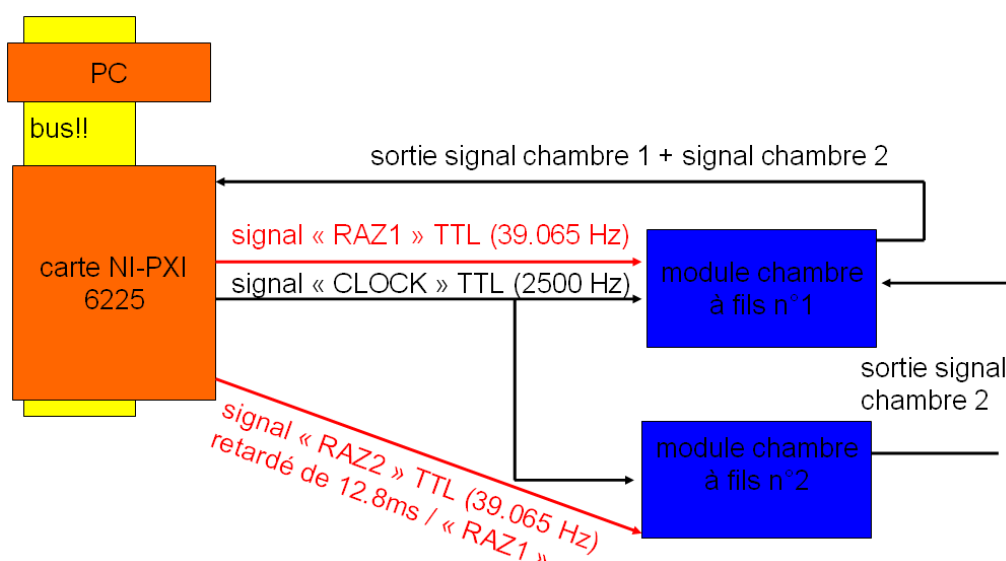


FIGURE 1.19 – Schéma du système de contrôle des deux modules de chambre à fils

On récupère en sortie de chambre à fils un signal composé des 32 tensions issues des 32 fils. Le module de synchronisation permet le contrôle de la fréquence du multiplexage. Ce contrôle se fait par l'intermédiaire de deux signaux TTL : l'un, signal "CLOCK", fixe la fréquence du multiplexage (donc la durée de lecture de chaque fil) et l'autre, "RAZ", fixe l'instant de remise à zéro et le début d'une relecture depuis le premier fil du plan de la chambre. Le module de synchronisation possède en outre une fonction "somme" qui permet de sommer le signal issu du module multiplexeur à un signal externe.

Le schéma de principe de l'utilisation des deux modules de chambre à fils est reporté sur la figure 1.20. Les modules de multiplexages installés sur les deux modules de chambre à fils présents sur la voie de faisceau peuvent multiplexés jusqu'à 64 signaux. Chacun des modules peut donc potentiellement lire deux plans de fils, et fournir ainsi les tensions associées sur un seul signal, nécessitant donc une seule entrée sur la carte d'acquisition. Nous avons donc décidé de ne pas mettre à zéro les modules de multiplexeur au bout de 32 lectures, correspondant à la lecture complète d'un plan de fils, mais au bout de 64. Les 32 derniers fils sont virtuels et une tension de 0V leur est associée, pour chacune des deux chambres. Si nous utilisons le signal issu d'une des chambres comme signal externe (pour la

sommation) du module "somme" de l'autre chambre, et afin que la sommation ait un sens, il convient de retarder le signal d'une des chambres du temps nécessaire au multiplexage des 32 fils (réels) de l'autre. Ainsi la somme s'effectue toujours entre un fil réel d'une chambre et un fil virtuel de l'autre (et donc porté à une tension de 0V) : la somme ne modifie pas donc le signal issu des deux plans de fils.

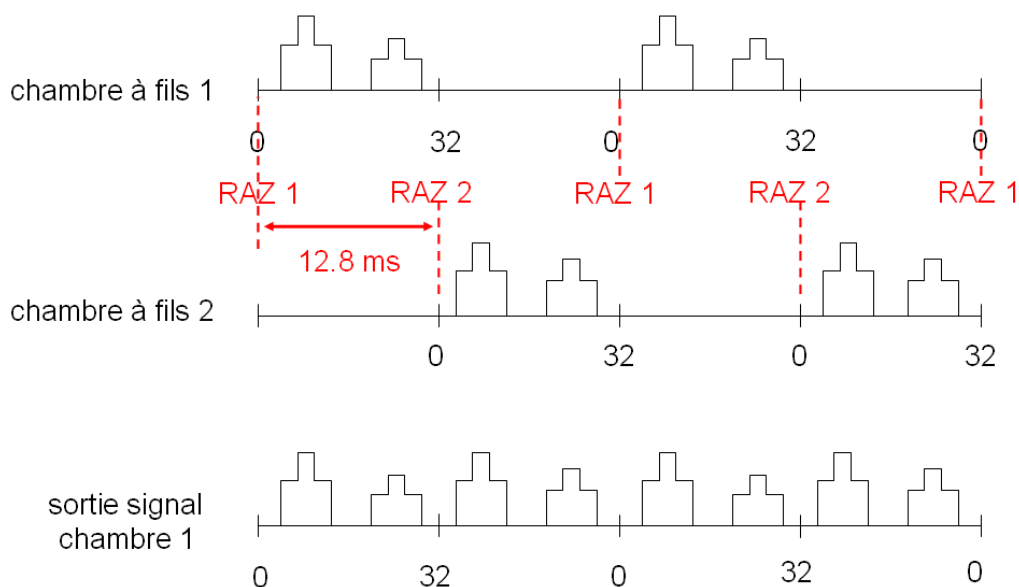


FIGURE 1.20 – Schéma de principe de l'utilisation des deux modules de chambre à fils

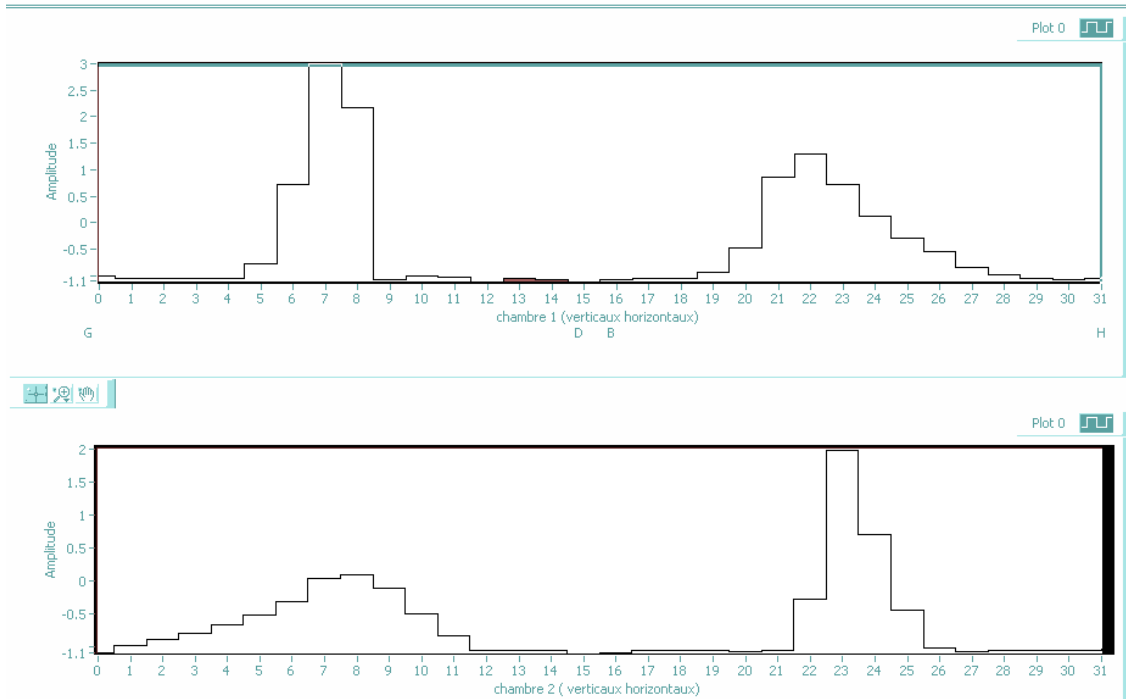
### 1.3.3.2 Visualisation du profil spatial du faisceau

Le pilotage des modules et le traitement du signal est effectué sous Labview. La carte d'acquisition utilisée est une carte NI-PXI 6225. Cette carte possède :

- 80 entrées analogiques 16 bits
- 2 sorties analogiques 16 bits à 833kéch/s
- 2 compteurs 32 bits
- une fréquence de 250kéch/s

Une sortie analogique est utilisée pour engendrer, à une fréquence de 2500Hz (soit 0.4ms par fil), le signal "CLOCK" des deux modules de pilotage. Le sous-VI "Waveform buffer generation" est utilisé afin d'obtenir un signal carré. L'ajout d'un offset (2V à chaque point) est nécessaire pour obtenir un signal TTL. Chacune des deux sorties compteurs (cadencement implicite, échantillon continu, rapport cyclique 0.99, fréquence 39.0625Hz) produit le signal "RAZ". Un délai initial de 12.8ms (correspondant à  $0.4 \times 32$ ) est ajouté sur le signal destiné au module de la deuxième chambre.

Le signal de sortie des deux modules est échantillonné, sur une seule entrée, à une fréquence de 25000Hz (soit 10 points par fil). Pour chaque fil, la moyenne de la tension est effectuée sur les quatre points centraux (les 3 premiers et 3 derniers ne sont pas pris en compte), de manière à s'affranchir des sauts de tensions éventuels survenus lors du multiplexage. Les moyennes des 32 premiers fils (correspondant à la chambre à fil située en aval du déflecteur électrostatique) sont affichées sur un premier graphe. Les 32 suivantes, (correspondant à la chambre à fils située en amont du secteur magnétique) sont affichées sur un second graphe. La figure 1.21 présente le profil d'un faisceau accéléré à 6kV sur les deux plans de fils.



**FIGURE 1.21** – Enveloppe du faisceau visualisée sur les deux chambres à fils. En haut est présentée l’enveloppe du faisceau (6keV) en sortie du déflecteur électrostatique. En bas est présentée l’enveloppe du faisceau en amont de l’aimant.

Pour les deux plans de fils, les fils numérotés de 0 à 15 sont les fils verticaux, et ceux de 16 à 31 sont les fils horizontaux. On voit que sur la première chambre, le faisceau est centré sur le 8ème fil vertical et présente un maximum pour le 22ème fil horizontal. Le faisceau a une largeur de 4 fils, soit 3mm, et une hauteur de 8 fils, soit 7mm. Sur la deuxième chambre, on voit que par rapport à la première, le profil du faisceau a été inversé : le faisceau est plus large sur l’axe Ox que sur Oy. La chambre étant placée après le quintuplet du quadrupôles, on visualise l’effet de ceux-ci sur l’enveloppe du faisceau. Le faisceau a subi une rotation de  $90^\circ$  en conservant pratiquement la même dispersion spatiale. Le faisceau a une largeur de 10mm et une hauteur de 4mm. D’après les calculs d’enveloppe de faisceau présentés précédemment (figure 1.17), le faisceau est supposé être d’un peu plus de 4mm/4mm sur la première chambre, et de plus de 4mm/4mm sur la seconde chambre.

Si l’on s’intéresse maintenant à l’intensité du faisceau, la conversion courant/tension est de 1nA/1V pour la première chambre et de 0.5nA/1V pour la deuxième chambre à fils. L’intensité est alors de 18nA sur la première chambre et de 6nA sur la deuxième chambre. La transmission entre les deux chambres, à travers le quintuplet de quadrupôles, est donc dans ce cas de 33%.

Nous observons que :

1. La comparaison des profils du faisceau sur les deux chambres confirme la rotation du faisceau. Initialement focalisé sur le plan horizontal (chambre 1), il se retrouve focalisé sur le plan vertical sous l’action du quintuplet de quadrupôles.
2. Le faisceau est légèrement plus défocalisé sur la deuxième chambre que sur la première ce qui est cohérent avec le fait d’être placé plus loin du point de focalisation.
3. Sur la première chambre, le faisceau est plus défocalisé verticalement qu’attendu (7mm contre 4mm) et présente un profil dysymétrique dans ce plan. Ceci suggère que les fentes verticales sont espacées de plus d’1mm autour du centre de la voie.

À titre indicatif, nous pouvons évaluer l'intensité du faisceau en sommant les signaux obtenus sur les deux plans de fils. Nous avons mesuré, pour un même faisceau, un rapport de 50% entre l'intensité mesurée par la première et la deuxième chambre à fils du au réglage des préamplificateurs. En considérant à partir de la figure 1.21 que la répartition du faisceau sur l'ensemble des deux plans est semblable, nous mesurons une transmission de l'ordre de 33% à travers le quintuplet de quadropôles.

## 1.4 Performances du spectromètre à double focalisation

### 1.4.1 Gamme de masses accessibles dans le spectromètre

La sélection en masse du faisceau est effectuée par un aimant permettant une déviation à  $60^\circ$ . L'électroaimant utilisé dans le dispositif est alimenté par un générateur pouvant fournir au maximum un courant de 200A. La figure 1.22 présente en fonction du courant parcourant l'aimant, le champ mesuré par une sonde de Hall. Le champ maximal que l'on peut atteindre est d'un peu plus de 16 kGauss (1.6T).

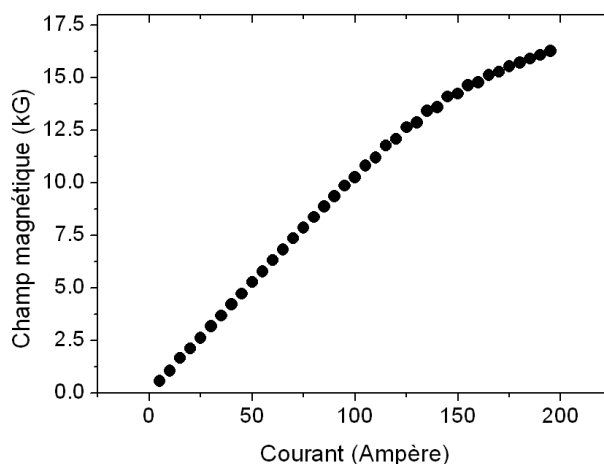


FIGURE 1.22 – Champ magnétique en fonction de l'intensité

La figure 1.23 présente, pour une tension d'accélération donnée, les masses accessibles dans le spectromètre.

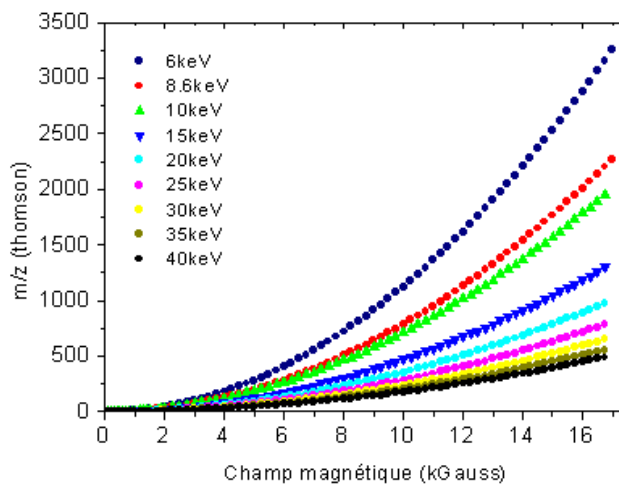


FIGURE 1.23 – Masses accessibles dans le spectromètre en fonction du champ magnétique et pour une tension d'accélération donnée

Plus l'énergie initiale sera petite, plus la gamme de masses accessibles sera large. Ainsi, à titre d'exemple, un agrégat accéléré à 6kV et simplement ionisé peut être sélectionné jusqu'à une masse de 2700 uma soit un agrégat de 150 molécules d'eau. L'ensemble du dispositif a été optimisé pour



travailler, à terme, à une énergie de 30 keV. Le dispositif permet dans ce cas la sélection d'un agrégat de  $m/z$  de 500, un agrégat simplement ionisé de 500 uma correspondant à un agrégat constitué de 27 molécules d'eau.

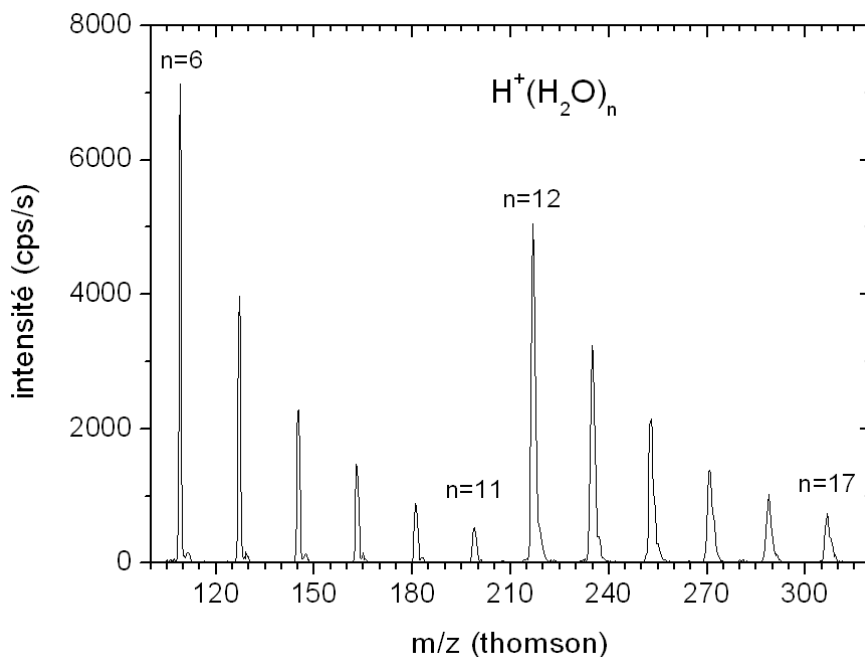
Cette gamme de masse est en cohérence avec le choix scientifique de l'étude de systèmes modèles, que ce soit des agrégats d'eau protonés (composés d'une à un peu plus d'une vingtaine de molécules d'eau) ou des bases d'ADN (isolées ou entourées d'un nombre contrôlé de molécules d'eau - de un à une quinzaine).

### 1.4.2 Production de faisceaux d'agrégats de fortes intensités

Le spectromètre doit fournir des faisceaux d'agrégats de fortes intensités afin d'effectuer des expériences de dissociation induite par collision sur une cible gazeuse ou, à terme, par impact de protons. Afin de connaître la composition du faisceau d'agrégats produit, nous mesurons l'intensité de chaque espèce présente en effectuant des spectres de masses. Le mode opératoire est présenté en détail page 30. Le détecteur utilisé peut être un channeltron ou une galette de microcanaux. Nous présenterons d'abord les spectres obtenus dans le cas d'agrégats d'eau protonés puis dans le cas d'agrégats mixtes pyridine-eau.

#### 1.4.2.1 Production d'agrégats d'eau protonés

La source utilisée (cf. figure 1.6 permet l'ajout à tout moment d'une pression définie de gaz porteur (He ou Ar) et ainsi d'étudier l'effet du mélange et de la pression totale sur l'intensité des agrégats produits. La figure 1.24 présente un spectre de masse dont les conditions d'obtention sont résumées dans le tableau 1.2.



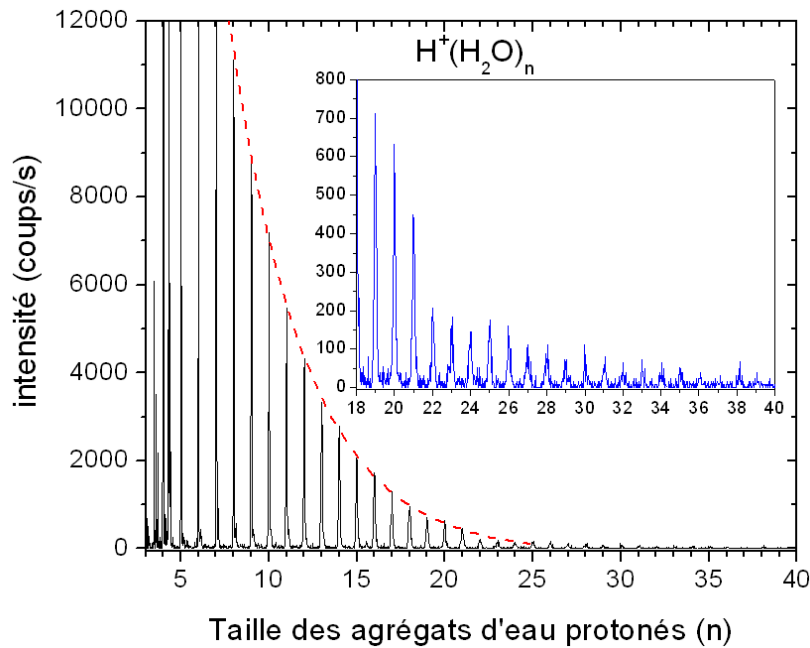
**FIGURE 1.24** – Spectre de masse d'agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$   $n=6-17$ . La vanne d'ajout de gaz porteur (2bar He) a été ouverte puis refermée entre  $n=11$  et  $n=12$  (cf. tableau 1.2)

L'intervalle entre chaque pic du spectre de masse est de 18  $m/z$ . Chaque pic est ainsi associé

Tension d'accélération	6kV
Tension d'extraction	91V
Courant d'électron	non mesuré
Energie des électrons	31V
Pression Ch1 (mbar)	$3.89 \times 10^{-4}$
Courant cage de Faraday	non mesuré
Gaz porteur	2 bar He entre n=11 et n=12
T(°C) trou/réservoir/ligne	115/142/158

**TABLE 1.2** – Conditions expérimentales lors de l'obtention du spectre de masse de la figure 1.24

à un agrégat d'eau  $H^+(H_2O)_n$  de taille donnée (ici  $5 < n < 18$ ). L'intensité de chaque pic (en cps/s) correspond à l'intensité d'un agrégat particulier. Dans cette expérience, la vanne d'ajout de gaz porteur a été ouverte entre  $n=11$  et  $n=12$ . Nous observons que la distribution d'agrégats ne change pas après l'ouverture de la vanne. Il s'agit d'une décroissance exponentielle. Par contre, l'intensité des agrégats augmente après l'ajout du gaz porteur. L'argon a été lui aussi utilisé comme gaz porteur sans obtenir pour autant des distributions d'agrégats différentes. Différentes expériences effectuées avec une pression partielle d'eau plus petite pour une pression totale identique ont conduit à des tailles d'agrégats plus petites. Nous observons dans notre expérience que le facteur critique pour obtenir une distribution d'agrégat la plus grande possible semble être la pression de vapeur d'eau. La figure 1.25 présente un spectre de masse d'agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$  dans les conditions expérimentales explicitées dans le tableau 1.3.



**FIGURE 1.25** – Spectre de masse d'agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$   $n=3-39$ . En insert,  $n=19$  à 39. [20], (cf. tableau 1.3)

Il n'y a notamment pas d'ajout de gaz porteur et l'agrégat de taille  $n=40$  est détecté. L'intensité est supérieure à 1000cps/s jusqu'à  $n=18$ , et est toujours de 500cps/s pour  $n=21$ . Les intensités des agrégats de taille inférieure à  $n=5$  n'ont pas été mesurées afin de ne pas détériorer les détecteurs

(intensité supérieure à 20000cps/s).

Ces intensités sont obtenues pour des intensités mesurées sur la cage de Faraday, située en amont de la sélection en énergie, inférieure au nanoampère. Des intensités cinq cents fois supérieures ont été mesurées sur cette cage, en utilisation standard du spectromètre de masse. Il est donc possible d'obtenir des intensités d'agrégats cinq cent fois supérieures, soit de l'ordre picoampère pour les agrégats de taille inférieure à  $n=5$ .

La forme de la distribution est toujours une exponentielle décroissante : seules des collisions agrégats/monomère semblent avoir lieu pendant la détente [15].

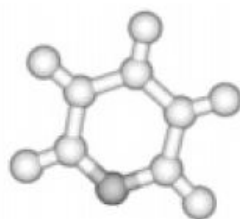
Tension d'accélération	6.6kV
Tension d'extraction	83V
Courant d'électron	<1mA
Energie des électrons	50V
Pression Ch1 (mbar)	$2.11 \times 10^{-4}$
Courant cage de Faraday	13.6nA
Gaz porteur	Aucun
T(°C) trou/réservoir/ligne	105/120/131

**TABLE 1.3** – Conditions expérimentales lors de l'obtention du spectre de masse de la figure 1.25

Les informations physiques issues de ce spectre de masses sont présentées au chapitre 3 (cf. 3.1, p.73).

#### 1.4.2.2 Production d'agrégats mixtes

Le réservoir de l'entrée de gaz peut contenir un mélange solvant/produit d'intérêt biologique afin d'obtenir des agrégats mixtes lors de la détente. La pyridine ( $C_5H_5N$ ) est une molécule cyclique semblable au benzène, un atome d'azote se substituant à un atome de carbone et un atome d'hydrogène (cf. figure 1.26).



**FIGURE 1.26** – Schéma de la molécule de pyridine [21]

Notre choix de molécule modèle s'est porté sur la pyridine pour plusieurs raisons :

1. C'est un composant modèles pour plusieurs molécules d'intérêt biologique (cf. figure 1.27).
2. C'est une molécule pouvant constituer un modèle préalable aux bases d'ADN et d'ARN pyrimidiques : cytosine, thymine et uracile (cf. figure 1.28).
3. C'est un liquide, dont le point de vaporisation est proche de celui de l'eau [22].

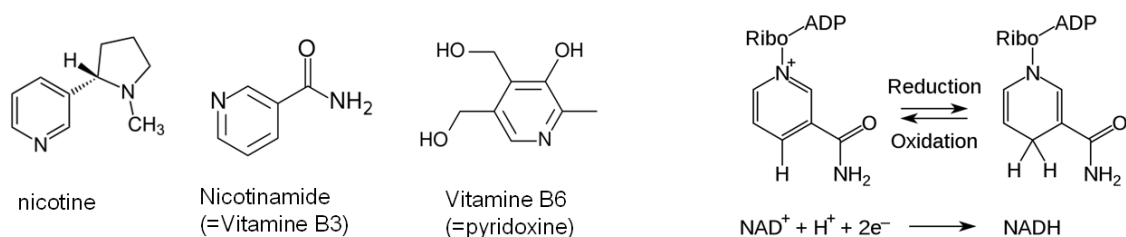


FIGURE 1.27 – Molécules d'intérêt biologique constitué de pyridine

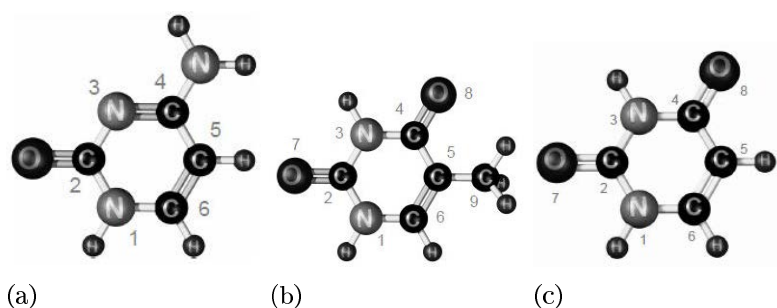
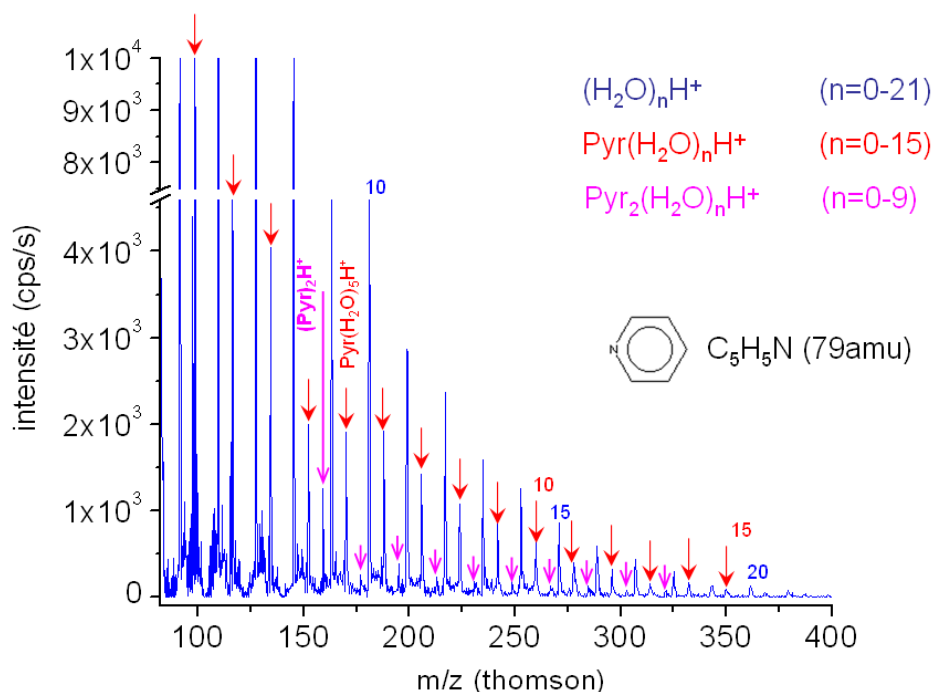


FIGURE 1.28 – Bases d'ADN et d'ARN de type pyrimidique : (a) Cytosine (b) Thymine (c) Uracile [23]

La figure 1.29 présente un spectre de masse d'agrégats d'eau et d'agrégats mixtes protonés pyridine/eau dont les conditions expérimentales sont données dans le tableau 1.4.

FIGURE 1.29 – Spectre de masse d'agrégats d'eau protonés  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  et d'agrégats mixtes protonés eau-pyridine

Ce spectre de masse montre la présence d'agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$  avec  $0 \leq n < 21$ , d'agrégats protonés constitués d'une molécule de pyridine et d'eau  $PyrH^+(H_2O)_n$  avec  $0 \leq n \leq 15$ , et d'agrégats protonés constitués du dimère de pyridine et d'eau  $Pyr_2H^+(H_2O)_n$  avec  $0 \leq n \leq 9$ . Comme lors de la réalisation de spectres de masse d'agrégats d'eau purs, l'allure des spectres présentés est celle d'une exponentielle décroissante. L'intensité des agrégats mixtes est plus faible que celle des agrégats d'eau pure, le mélange du réservoir contenant une plus forte proportion d'eau que de pyridine et la température de vaporisation de la pyridine étant supérieure à celle de l'eau (115,35°C [22]).

Tension d'accélération	6.1kV
Tension d'extraction	91V
Courant d'électron	1mA
Energie des électrons	50V
Pression Ch1 (mbar)	$3.9 \times 10^{-4}$
Courant cage de Faraday	non mesuré
Gaz porteur	Aucun
T(°C) trou/réservoir/ligne	100/116/125

TABLE 1.4 – Conditions expérimentales lors de l'obtention du spectre de masse de la figure 1.29

### 1.4.3 Résolution en masse

Lorsque nous réalisons un spectre de masse, nous procédons comme suit :

1. Nous fixons les paramètres de formation des agrégats (température, pression -hors la possibilité d'ajouter à tout moment un gaz porteur-).
2. Nous fixons les paramètres d'accélération et de guidage à travers le spectromètre.
3. Nous fixons les paramètres de la détection (position éventuelle du détecteur -si détecteur mobile-, tension de polarisation, niveau des discriminateurs).
4. Nous faisons varier le champ magnétique assurant la sélection en masse ( $m/z$ ).

La figure 1.30 présente un spectre de masse de l'agrégat  $H^+(H_2O)_{10}$ , de masse 181 uma, pour une énergie d'accélération de 6kV.

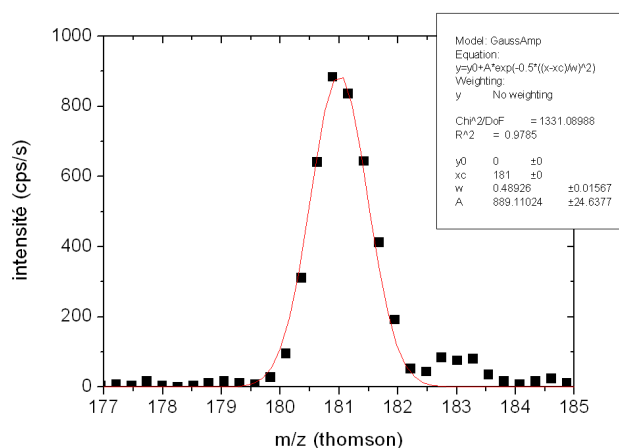
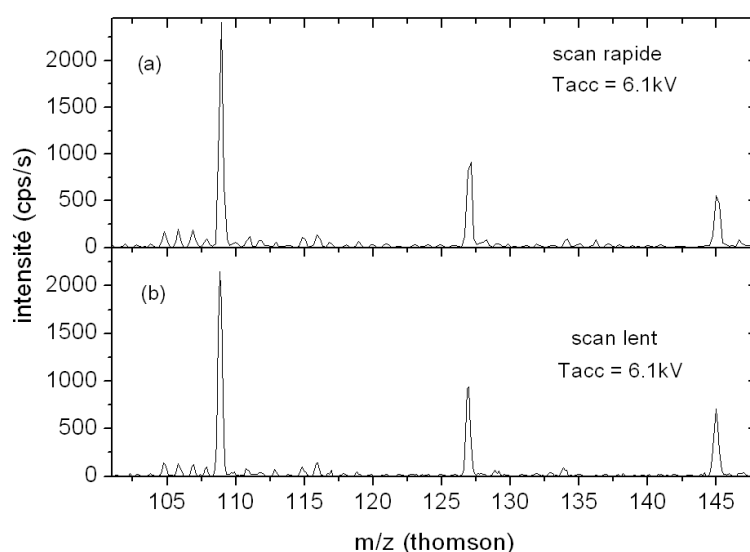


FIGURE 1.30 – Intensité de l'agrégat  $H^+(H_2O)_{10}$ . La courbe d'ajustement est une gaussienne, de largeur à mi-hauteur égale à 2  $m/z$ .

La largeur de ce pic est de 2 uma, la largeur à mi-hauteur étant légèrement supérieur à 1 uma. La résolution mesurée est donc de 1/181. Ce résultat est proche de celui de la résolution théorique obtenue (1/187) et a été obtenu en l'absence de l'utilisation des fentes. Cette résolution est suffisante pour la réalisation des expériences de dissociation induite par collision qui seront présentées au chapitre 3.

Il est important de vérifier que la manière d'effectuer un spectre de masse n'influe pas sur la résolution mesurée. Lors de la réalisation du spectre de masse, le programme de contrôle incrémente, à une fréquence donnée, la tension appliquée à l'alimentation de l'aimant d'une valeur donnée par l'utilisateur. Entre deux incréments les signaux issus de l'un ou l'autre des détecteurs utilisés sont comptés par une carte d'acquisition NI-PXI 6031E. Cette valeur est ensuite écrite à l'intérieur d'un fichier avec la tension de commande du secteur magnétique correspondante, et affichés dans un graphe déroulant. Ce graphe déroulant constitue notre spectre de masse. Il peut être important de vérifier que le couple fréquence d'incrémementation/valeur de l'incrémementation ne fausse pas l'exécution du spectre de masse, et donc la résolution. La figure 1.31 présente deux spectres de masse effectués sous des conditions identiques, hormis les deux paramètres précités (valeurs récapitulées dans le tableau 1.5).



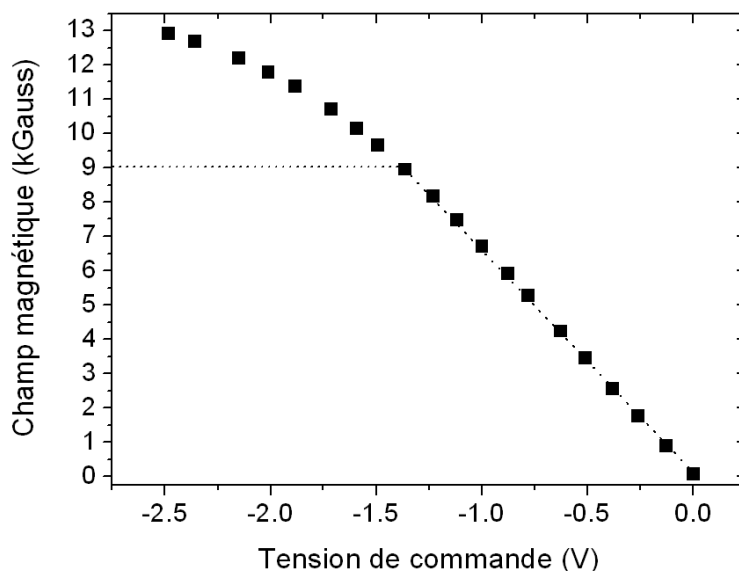
**FIGURE 1.31** – *Intensité en fonction de  $m/z$  pour deux vitesses de scan de l'aimant. (a) : Temps entre deux incréments : 0.25s Incrémentation : 3.5mV (b) : Temps entre deux incréments : 0.40s Incrémentation : 2mV*

	Scan rapide	Scan lent
Tension d'accélération (kV)	6.1	6.1
Tension d'extraction (V)	83	83
Courant d'électron (mA)	1	1
Energie des électrons (eV)	50	50
Gaz porteur	Aucun	Aucun
T(°C) trou/réservoir/ligne	105/110/180	105/110/180
Incrémementation tension de commande (V)	0.00035	0.0002
Temps d'attente (s)	0.25	0.40

**TABLE 1.5** – *Conditions expérimentales lors de l'obtention des spectres de masse de la figure 1.31*

On observe que la vitesse de scan la plus rapide utilisée ne fausse pas la résolution du spectromètre. C'est alors cette vitesse qui est utilisée lors de la réalisation des spectres.

La figure 1.32 montre la variation du champ magnétique en fonction de la tension de commande.



**FIGURE 1.32** – *Champ magnétique en fonction de la tension de commande*

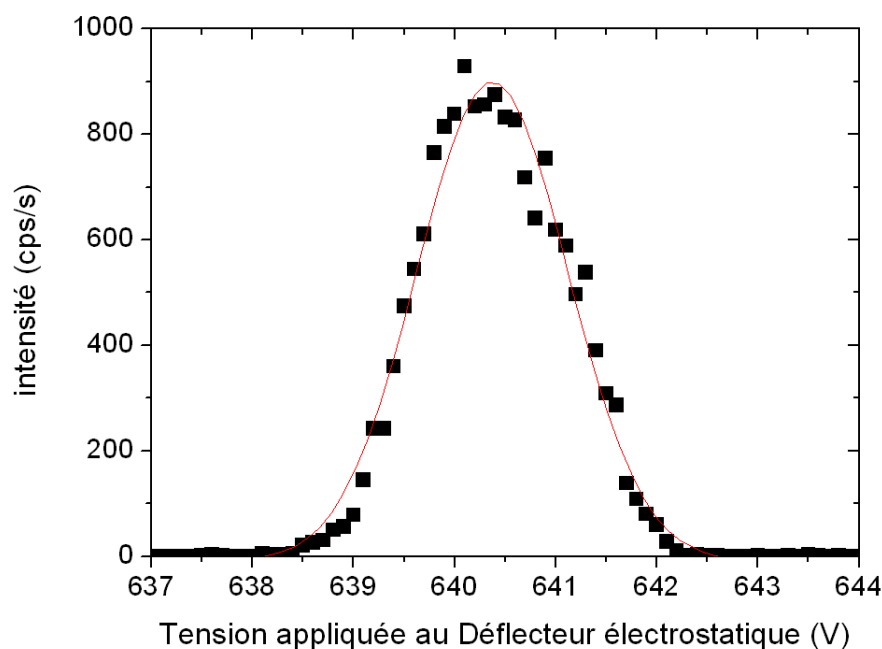
Les résultats qui sont présentés dans cette thèse ont tous été obtenus pour un champ magnétique inférieur à 8.5kG (correspondant à l'agrégat  $H^+(H_2O)_{39}$ ). On observe que la variation du champ magnétique varie linéairement avec la tension de commande jusqu'à une valeur de champ de 9kG. Cela signifie que la variation du champ magnétique était constante lors de l'exécution d'un spectre de masse et ce pour l'ensemble des spectres réalisés.

#### 1.4.4 Distribution en énergie des agrégats sélectionnés en masse

Nous avons également mesuré la distribution en énergie des agrégats triés en masse. Nous avons procédé comme suit :

1. Nous fixons les paramètres de formation des agrégats (température, pression -hors la possibilité d'ajouter à tout moment un gaz porteur-).
2. Nous fixons les paramètres d'accélération et de guidage à travers le spectromètre.
3. Nous fixons le champ magnétique assurant la sélection en masse ( $m/z$ ).
4. Nous fixons les paramètres de la détection (position éventuelle du détecteur -si détecteur mobile-, tension de polarisation, niveau des discriminateurs).
5. Nous faisons varier la tension aux bornes du déflecteur électrostatique.

La différence avec la réalisation du spectre de masse réside dans le pilotage du champ électrique assurant la sélection en énergie après l'accélération. L'alimentation appliquant la tension est de type Fug-6500V, commandée en 0-10V par une carte NI-PXI 6704. La figure 1.33 montre le spectre en énergie mesuré de cette manière. Pour une valeur de tension de 640V, la largeur du pic est de 3V, la largeur à mi-hauteur est de 1.78V, soit une incertitude inférieure à 0.3%.



**FIGURE 1.33** – *Distribution en énergie des agrégats : Intensité du signal en fonction de la tension aux bornes du déflecteur électrostatique*

Nous avons développé un spectromètre permettant l'obtention de faisceaux d'agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=1-39$ ) et d'agrégats mixtes pyridine-eau  $PyrH^+(H_2O)_n$  ( $n=1-15$ ) de fortes intensités, sélectionnés en énergie et en masse. La résolution en masse obtenue est de  $1/181$  et est proche de la valeur théorique ( $1/187$ ). L'énergie des agrégats formés est connue à mieux que 0.3% près. Ces nouveaux faisceaux d'agrégats présentent de nombreuses potentialités d'études. Un nouveau dispositif de détection a ainsi été développé pour les mener à bien.





## Chapitre 2

# Développement d'un nouveau système de détection

Les sélections en énergie et en masse des faisceaux d'agrégats produits nous permettent d'étudier la composition de nos faisceaux en effectuant des spectres de masse. Chaque agrégat produit peut alors être étudié en particulier et le système de détection permettant cette étude fait l'objet de ce chapitre.

Dans un premier temps nous présenterons succinctement le principe de la spectrométrie de masse MS/MS à temps de vol. Nous discuterons ensuite de la nouvelle méthode de temps de vol développée durant cette thèse. La chaîne d'acquisition, constituée de deux systèmes complémentaires fonctionnant en parallèle, sera ensuite traitée. Le mouvement des ions et fragments neutres dans le dispositif de temps de vol sera alors étudié et l'effet des différences de temps auxquelles nous procédons sur l'identification des fragments sera présenté. Enfin, l'efficacité de détection de notre détecteur pour les différents types de fragments présents lors des dissociations sera estimée.

### 2.1 Méthode du temps de vol dans un spectromètre de masse de type tandem

La spectrométrie de masse de type tandem (ou MS/MS) à temps de vol permet les mesures des masses des fragments issus de la dissociation d'un projectile chargé préalablement sélectionné en masse. La dissociation du projectile résulte, selon les appareils, d'une ou plusieurs collisions sur une cible pouvant être aussi bien une cible gazeuse qu'un faisceau de particules chargées (par exemple des protons). Ces mesures permettent d'étudier aussi bien l'énergie interne du projectile avant dissociation que de déterminer, même partiellement, sa structure.

Dans la spectrométrie de masse MS/MS à temps de vol, les fragments issus de la dissociation sont soumis, pendant leur trajet jusqu'au détecteur, à l'action de champs électriques. La vitesse finale de chaque fragment dépend de son rapport  $m/z$  : la mesure des durées de vol des différents fragments, depuis le lieu de l'accélération jusqu'à l'arrivée sur le détecteur, permet alors la détermination de leur rapport  $m/z$  et leur identification.

Cette mesure de durée de vol nécessite un instant de référence commun. Cet instant peut être obtenu en pulsant le faisceau et en produisant des paquets d'ions très bien définis dans le temps. Cet instant de référence peut aussi constitué en un signal externe.

## 2.2 Principe du temps de vol sans start externe

Le spectromètre de masse que nous utilisons sélectionne un agrégat de masse donnée et effectue une analyse de cet agrégat en le soumettant à une collision induisant sa dissociation : il s'agit donc d'un spectromètre de masse tandem. Le système de temps de vol utilisé diffère toutefois en plusieurs points des systèmes de temps de vol habituellement associé à ce type d'appareil. La figure 2.1 résume le principe de notre temps de vol.

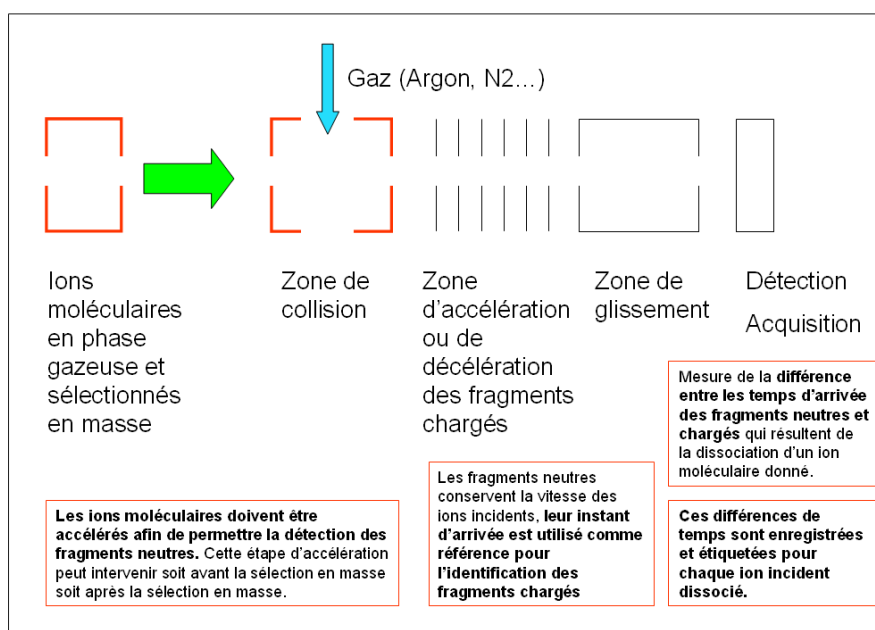
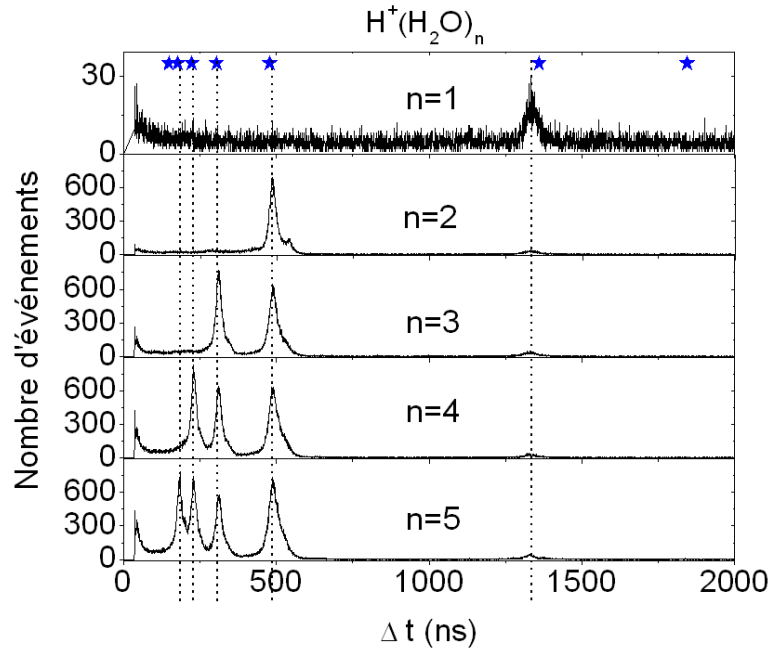


FIGURE 2.1 – Principe du temps de vol sans start externe

Nous effectuons des collisions événement par événement. Ainsi, lors de chaque collision, les temps d'arrivée des différents fragments (ou du seul ion incident si aucune fragmentation ne s'est produite) sont enregistrés et étiquetés. Les fragments neutres possédant la vitesse initiale, connue, de l'ion incident, également connu, leur instant d'arrivée peut servir d'instant de référence à la mesure des temps de vol. On mesure alors la différence de temps d'arrivée entre les fragments neutres et chargés, cette différence de temps étant spécifique à une voie de dissociation donnée et donc à la production d'un fragment chargé donné.

Nous pouvons ainsi travailler sans utiliser de temps de référence externe, nous permettant de travailler avec un faisceau continu de forte intensité et d'avoir ainsi un fort taux de répétition, sous réserve de ne pas avoir deux ions incidents dans la même fenêtre d'acquisition. La fenêtre d'acquisition lors des différentes mesures présentées dans ce manuscrit est de l'ordre de  $4\mu s$ , et l'intensité du faisceau incident avec laquelle nous avons travaillé a été de l'ordre de 1000cps/s. C'est le rapport entre cette intensité et la longueur de la fenêtre d'acquisition qui nous assure de ne pas observer deux ions incidents dans la même fenêtre et de travailler événement par événement. Nous effectuons ainsi pour chaque agrégat incident un spectre de temps de vol correspondant à l'accumulation des différents événements de dissociation observés.

Les spectres typiques de temps de vol obtenus sont présentés sur la figure 2.2 .



**FIGURE 2.2** – Spectres de temps de vol des fragments issus de la dissociation induite par collision de l'agrégat  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=1-5$ ), à une vitesse initiale de  $130 \times 10^3 \text{ m/s}$

Cette figure permet d'illustrer l'identification des différents pics des spectres de temps de vol. Elle présente cinq spectres, correspondant, de haut en bas, à la dissociation induite par collision de l'agrégat  $H^+(H_2O)$ ,  $H^+(H_2O)_2$ ,  $H^+(H_2O)_3$ ,  $H^+(H_2O)_4$  et  $H^+(H_2O)_5$  à une vitesse constante de  $130 \times 10^3 \text{ m/s}$ . Le spectre concernant la dissociation d'  $H^+(H_2O)$  présente un seul pic, correspondant à la perte d'une molécule d'eau et à la production du fragment chargé  $H^+$ . En revanche, lorsqu'on augmente la taille de cet agrégat d'une molécule d'eau et que l'on considère la dissociation de  $H^+(H_2O)_2$ , deux pics de temps de vol sont présents. On retrouve toujours, situé à la même différence de temps, le pic correspondant à la production de  $H^+$  et donc dans ce cas à la perte de deux molécules d'eau de l'agrégat incident, et on trouve également à une différence de temps plus petite, le pic correspondant à la perte d'une seule molécule d'eau et à la production du fragment chargé  $H_3O^+$ . De même pour les spectres suivants, au fur et à mesure que la taille de l'agrégat incident augmente d'une molécule d'eau, apparaît un nouveau pic de temps de vol correspondant à la perte de cette molécule d'eau. On retrouve ainsi sur chaque spectre autant de pic que de molécules d'eau formant l'agrégat incident. Les étoiles présentent les résultats des simulations des positions des pics de temps de vol des fragments chargés (de gauche à droite)  $H^+(H_2O)_4$ ,  $H^+(H_2O)_3$ ,  $H^+(H_2O)_2$ ,  $H^+(H_2O)$  et  $H^+$ . L'étoile la plus à droite correspond à la position attendue d'un pic de temps de vol associé au processus de capture électronique entre un atome de la cible ( $Ar$ ) et l'agrégat incident : ce processus impliquerait la production d'un ion provenant de la cible et des fragments neutres issus de la dissociation de l'agrégat neutre. Les mesures sont donc en bon accord avec les simulations.

Ces mesures valident la méthode de détection : les fragments neutres sont détectés, sur le même détecteur que les fragments chargés. La mesure des temps d'arrivée de chacun des fragments est effectuée événement par événement, en prenant comme référence un signal physique provenant de l'événement lui-même (temps d'arrivée d'un fragment), la différence de temps nous renseignant sur l'identité du fragment chargé.

Nous allons maintenant décrire la chaîne d'acquisition développée pour effectuer ces mesures de temps.

## 2.3 Chaîne d'acquisition

La méthode de détection utilisée permet à la fois, à l'issue de la dissociation induite par collision, la détection des fragments chargés et neutres sur le même détecteur. Les temps d'arrivée des fragments chargés dépendent de leur rapport  $m/z$  s'étalent typiquement sur des plages de plusieurs dizaines ou centaines de nanosecondes, alors que les fragments neutres possèdent tous, en première approximation, la vitesse incidente et arriveront sur des périodes de temps de quelques ns. La chaîne d'acquisition utilisée doit être versatile et répondre à cette variété de situation.

Un amplificateur (modèle FAMP1+, Roentdek) placé en aval du MCP permet d'obtenir sur deux voies séparées, le signal amplifié résultant de l'impact d'un fragment (ou de l'ion parent si aucune fragmentation ne s'est produite) sur le détecteur. Sur l'une des voies le signal est positif, et négatif sur l'autre. La chaîne d'acquisition mise en place tire partie de la présence de ces deux signaux et est constituée de deux systèmes distincts, fonctionnant en parallèle. L'un, constitué d'un échantillonneur numérique rapide enregistrant, sous certaines conditions imposées par l'utilisateur, l'enregistrement complet du signal issu du détecteur pendant la durée complète d'un événement, va traiter les signaux positifs. L'autre système, dont nous allons maintenant parler plus en détails, traite les signaux négatifs et est notamment constitué d'un module TDC (convertisseur temps/numérique), permettant de mesurer les temps d'arrivée de chaque ion ou entité neutre.

### 2.3.1 Chaîne d'acquisition CAMAC

#### 2.3.1.1 Présentation

La figure 2.3 présente l'ensemble du système d'acquisition CAMAC dédié aux mesures de temps.

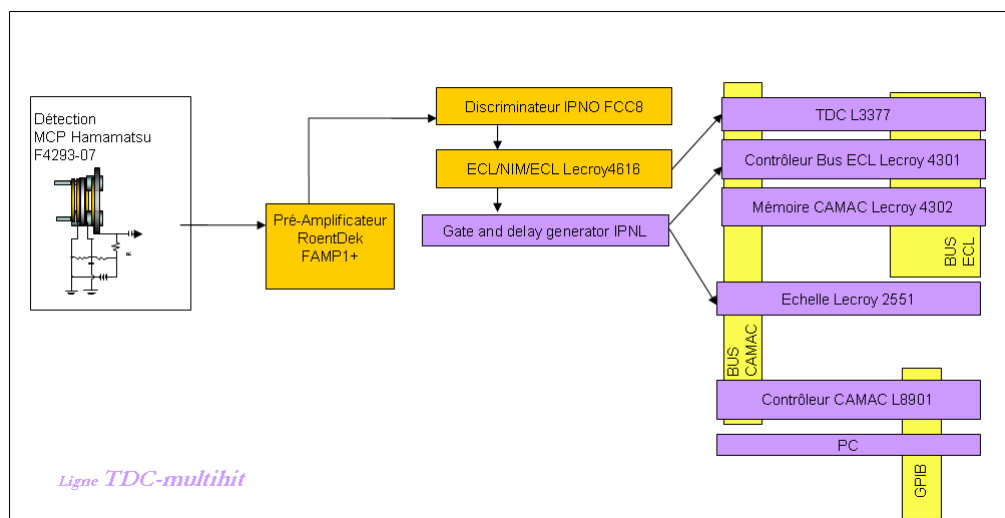


FIGURE 2.3 – Chaîne d'acquisition CAMAC

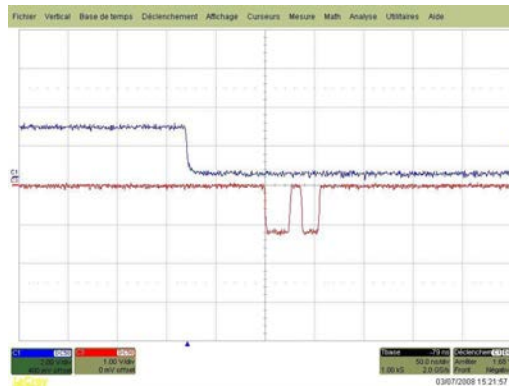
Ce système est constitué de trois parties : une première partie est dédiée à la mise en forme des signaux (DFC), une seconde à la mesure des temps, au transfert de ces mesures à l'intérieur d'une mémoire et au comptage de l'intensité du faisceau, et enfin une troisième assure le rapatriement contrôlé des données de cette mémoire en relation avec la mesure d'intensité.

La partie assurant les mesures de temps est composée de trois modules placés à l'intérieur d'un châssis au standard CAMAC. Dans la suite du manuscrit, l'ensemble de ce système d'acquisition sera appelé par commodité "Chaîne d'acquisition CAMAC". L'élément essentiel de l'ensemble du dispositif,

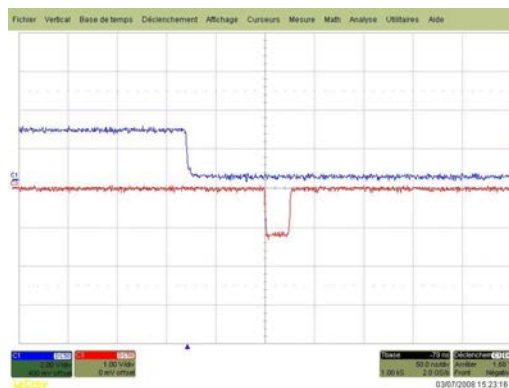
le convertisseur temps/numérique (TDC) mesure les temps d'arrivée de signaux ECL (Logique à Emetteurs Couplés). La première partie va donc servir à transformer les signaux issus du détecteur en signaux ECL permettant les mesures de temps.

### 2.3.1.2 Mise en forme des signaux

Deux modules assurent cette fonction : tout d'abord un discriminateur à fraction constante permet de s'affranchir de la présence de bruit et permet d'obtenir en sortie un signal ECL lorsque le signal d'entrée est inférieur au seuil, les signaux étant négatifs. En pratique, nous travaillons avec le seuil le plus haut possible,  $-8\text{mV}$  (celui-ci pouvant être fixé jusqu'à  $-999\text{mV}$ ). La première chose que nous avons contrôlée sur ce discriminateur est son temps mort. Celui-ci était annoncé à  $20\text{ns}$ . Afin de vérifier cette valeur, nous avons utilisé un générateur de pulses Agilent 81104 A, permettant d'obtenir des signaux aux caractéristiques proches de ceux obtenus lors de nos expériences. En particulier, le temps de montée peut être fixé à  $3\text{ns}$ , les signaux peuvent être positifs ou négatifs et l'intervalle de temps entre deux signaux émis sur une même voie peut être réglé par pas de  $0.05\text{ns}$  (à partir d'une valeur seuil supérieur à  $10\text{ns}$ ). Lors de nos mesures, présentées sur les figures 2.4 et 2.5, nous avons déterminé un temps mort de  $34.8\text{ ns}$ .



**FIGURE 2.4** – *Mesure du temps mort du DFC : les signaux entrants étaient séparés de  $34.80\text{ ns}$  et les deux signaux ont été discriminés*



**FIGURE 2.5** – *Mesure du temps mort du DFC : les signaux entrants étaient séparés de  $34.75\text{ ns}$  et seul le premier signal a été discriminé*

Ces figures représentent (après conversion en signal NIM) le signal en sortie du discriminateur lorsque deux signaux issus du générateur et séparés de  $34.80\text{ns}$  dans le premier cas et  $34.75\text{ ns}$  dans le

second, sont présentés sur une des huit voies d'entrée du discriminateur. Dans le cas de la figure 2.4, les deux signaux ont été discriminés, alors que dans le cas de la figure 2.5, seul le premier signal l'a été.

En sortie du discriminateur, le signal (au format ECL) entre dans un module Lecroy 4416 qui est un convertisseur ECL/NIM/ECL. Ce module va nous permettre de conserver un signal ECL issu du signal d'origine, et de bénéficier en outre d'une recopie de ce signal d'entrée au format NIM. Ce module disposant de trois sorties NIM pour chaque entrée ECL, nous disposons ainsi de trois sorties NIM provenant du signal issu de voie de sortie du discriminateur. La documentation au sujet de ce module nous indique que le temps de conversion ECL/ECL est inférieur à 10.5 ns, ce qui est loin du temps mort (plus de trois fois moins) imposé par notre discriminateur. L'utilisation de ce module de conversion ne pénalise donc pas la mesure des temps réalisée ultérieurement par le TDC. Le temps de conversion ECL/NIM est annoncé comme étant inférieur à 6 ns, celui de la conversion NIM/ECL (que nous n'utilisons pas dans notre dispositif) est annoncé comme étant inférieur à 6.5ns. Ce dernier a toutefois été mesuré par nos soins comme étant de 11.0ns. Ce point sera traité ultérieurement (cf. p.40).

Une fois cette conversion du signal d'origine du détecteur effectuée, les mesures de temps proprement dites peuvent avoir lieu.

### 2.3.1.3 Mesures de temps avec le TDC Lecroy 3377

Le module TDC est relié par bus ECL à une mémoire (module Lecroy 4302). Un contrôleur de bus ECL (module Lecroy 4301) reçoit le signal servant de référence temporelle au TDC et assure le transfert des données dans ce module mémoire. La sortie ECL de notre convertisseur ECL/NIM/ECL est directement reliée à l'entrée du TDC. Une des sorties NIM du convertisseur déclenche un module Gate & Delay, permettant d'engendrer un signal retardé ( $\overline{TTL}$ ) servant de signal STOP au module Lecroy 4301 (signal servant de référence temporelle au module TDC). La sortie NIM du même module Gate & Delay est reliée à l'entrée du compteur Lecroy 2551, la valeur mesurée par cette échelle nous renseignant sur l'intensité du faisceau lors de nos mesures.

#### 2.3.1.3.1 Mesure de la résolution temporelle du TDC

Le module TDC que nous utilisons est garanti sans temps mort à l'intérieur d'un événement, pouvant ainsi mesurer jusqu'à 16 temps différents à l'intérieur de la fenêtre d'acquisition avec une précision de 0.5ns. Les temps étant codés sur 16 bits, la durée maximale de l'événement est de 32.7 $\mu$ s. Ces caractéristiques sont valables pour chacune des 32 voies du TDC. Nous avons vérifié cette précision de 0.5ns à l'aide du montage expérimentale présenté sur la figure 2.6.

Nous avons pour cela de nouveau utilisé le générateur Agilent 81104A, en envoyant deux pulses négatifs vers le TDC. L'utilisation au préalable d'un générateur de pulses 4411 s'est avéré nécessaire afin de déclencher le générateur Agilent de manière externe et de pouvoir obtenir un signal STOP de référence pour le TDC en passant dans un module Gate & Delay. Nous avons fait varier l'intervalle de temps entre les deux pulses émis par le générateur Agilent par pas de 0.25ns. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 2.7.

On observe par exemple sur cette figure que, lorsque le délai entre les deux pulses est de 25.75ns, le TDC mesure une différence de temps entre ces deux pulses de 25.5 ou de 26ns. Lorsque ce délai est de 26.00ns, le TDC mesure principalement une différence de temps de même valeur, avec en faible proportion des différences de temps de 25.5ns et 26.5ns soit au final une différence de temps de  $26.0 \pm 0.5$ ns. La résolution du TDC est donc bien de 0.5ns.

Ce dispositif nous a également permis de déterminer le temps mort du convertisseur NIM/ECL (Lecroy 4616). Comme indiqué sur la figure 2.6, les signaux de sortie négatifs du générateur sont dirigés sur l'entrée NIM du convertisseur NIM/ECL avant d'être envoyés dans le TDC. Lorsque le

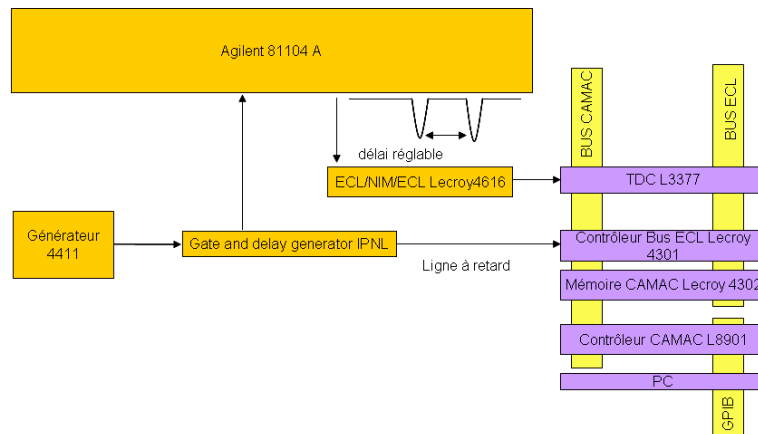


FIGURE 2.6 – Schéma du système de test du TDC

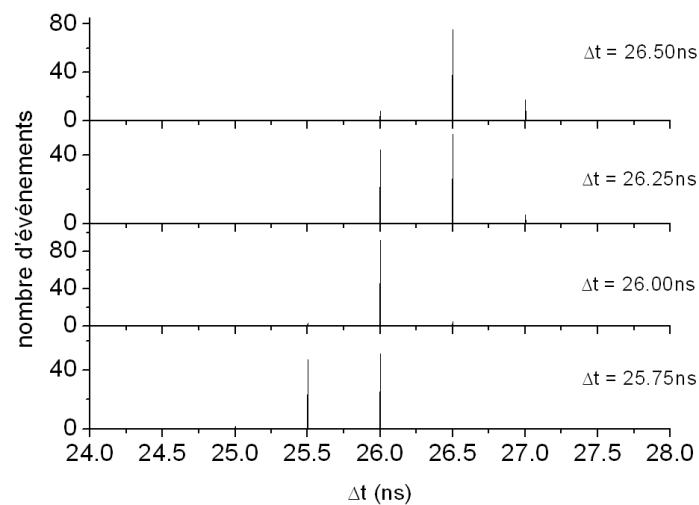


FIGURE 2.7 – Mesure de la résolution du TDC : les temps indiqués correspondent à l'écart entre les deux pulses émis par le générateur Agilent 81104A

délai entre les deux signaux est de 11.0ns, le TDC ne mesure qu'un seul temps d'arrivée, cela signifiant que le deuxième signal n'a pas été converti par le module Lecroy 4616. Cette mesure nous indique donc que le temps de la conversion NIM/ECL est de 11.0ns.

#### 2.3.1.3.2 Mode de fonctionnement du TDC

Le signal envoyé au TDC servant de référence temporelle peut être situé au début de l'événement (signal "START"), ou à la fin de l'événement (signal "STOP"). La différence principale entre ces deux modes de fonctionnement, est que, en mode "STOP", le TDC enregistre les temps en continu, en effaçant les temps les plus anciens de l'événement lorsque la mémoire associée à la voie considérée est pleine. C'est ce mode que nous avons utilisé lors de nos expériences. Le principe de fonctionnement du TDC dans ce mode est indiqué sur la figure 2.8.



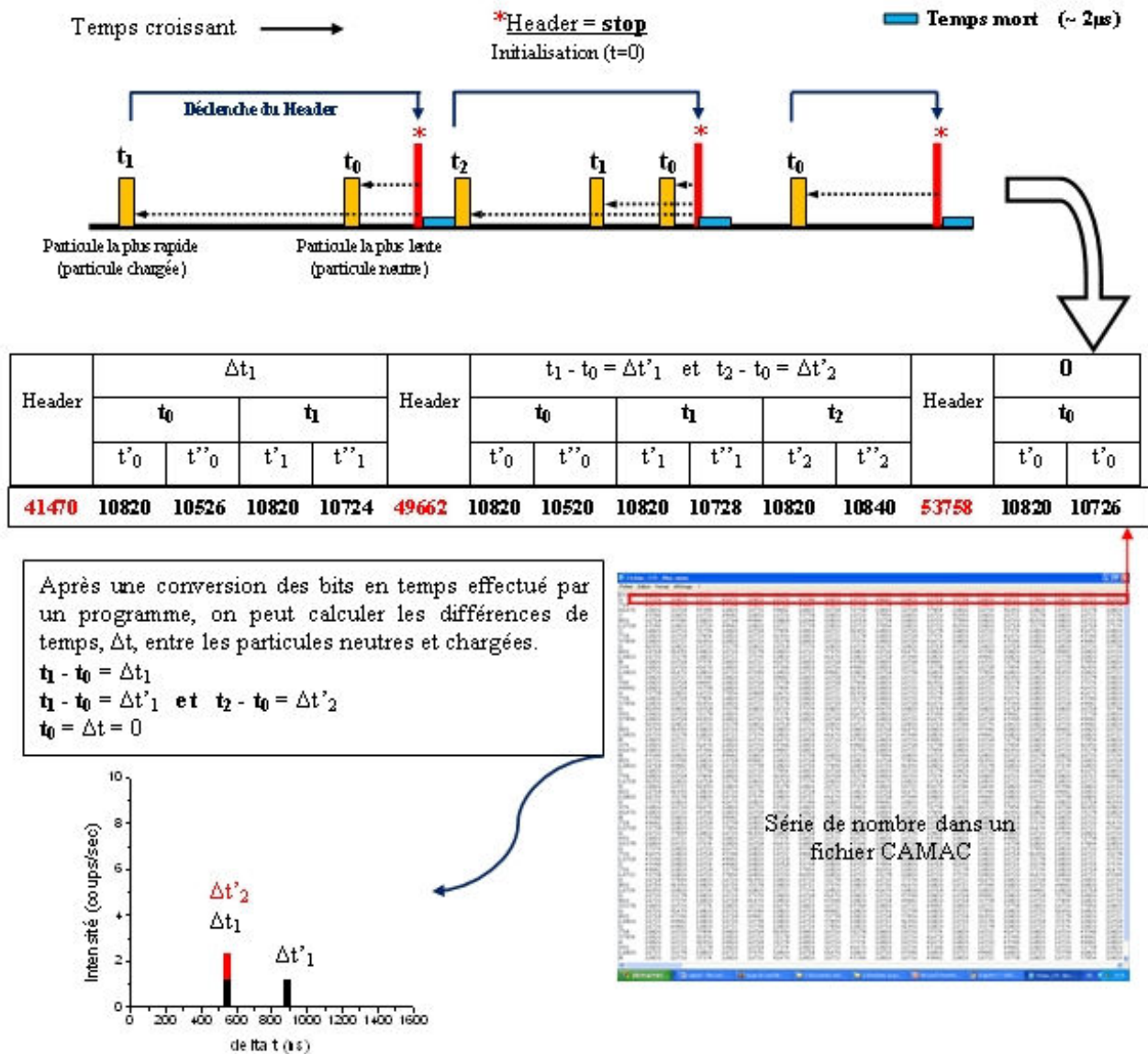


FIGURE 2.8 – Fonctionnement TDC du TDC Lecroy 3377 en mode "Common STOP Double Word"

Comme nous l'avons précisé précédemment, le signal "STOP" est fourni par un module "Gate & Delay" à partir d'une recopie du signal obtenu en sortie du discriminateur à fraction constante. Ce signal est retardé de manière à arriver au module de contrôle du TDC après le fragment le plus lent. Ce retard est fixé de la manière suivante : comme nous travaillons avec des agrégats possédant une seule charge, la différence de temps la plus grande entre les différents fragments issus de la dissociation de l'agrégat incident que nous pouvons obtenir est celle correspondant à la production du fragment  $H^+$  et des fragments neutres correspondant. Cette différence de temps est prédite par la simulation. Le signal "STOP" est alors retardé d'un temps légèrement supérieur, afin que tous les événements soient enregistrés dans leur intégralité. Notons que dans certains cas particulier, le processus de capture électronique peut conduire à des différences de temps supérieur. C'est alors ce processus qui fixe le délai imputé au signal "STOP". Rappelons que la fluctuation temporelle de ce module étant de l'ordre de 200ns ??, ce signal ne sert pas *in fine*, à la reconstruction des temps. Le temps de référence utilisé

est systématiquement celui qui précède ce signal "STOP", correspondant à l'arrivée du fragment le plus lent, généralement un fragment neutre.

### 2.3.1.3.3 Structure d'un événement dans le TDC et reconstruction des temps d'arrivée

Le TDC code un événement de la manière suivante : un premier mot de 16 bits appelé "Header" est codé lors de la réception du signal "STOP". Le premier bit de ce mot est automatiquement 1, permettant sa discrimination par rapport aux mots codants les temps d'arrivée (qui ont une valeur de 0 pour ce bit là). Ensuite par ordre décroissant en temps d'arrivée, codé sur deux mots, se trouvent les mots correspondant aux temps d'arrivée des fragments (ou de l'incident seul dans le cas d'une non fragmentation). Les huit premiers bits de chaque mot (ou bits de plus haut poids) donnent des indications sur le fait qu'il s'agit bien d'un temps et sur le mode de détection (front montant ou front descendant). Les huit derniers bits de chaque mot codent le temps de vol du fragment (ou de l'incident). Ces deux mots de 8 bits s'assemblent pour former un mot de 16 bits donnant le temps de vol par rapport au signal "STOP". Le premier mot est de plus haut poids, ce qui signifie que ses 8 bits constituent les 8 premiers bits du mot de 16 bits résultant de l'assemblage des deux mots de 8 bits. Notons que le temps obtenu est en base de 0.5 ns. Il reste donc à le diviser par deux pour obtenir le temps de vol en nanosecondes.

A la fin de chaque événement, le processus de codage et de transfert dans une mémoire tampon implique un temps mort, d'après le constructeur, de  $1.8 \mu s$ , plus 200 ns par temps mesuré. Le transfert par bus ECL dans le module mémoire est annoncé à une vitesse de 100ns par mot. Dans nos expériences, un événement contient au maximum un header et cinq temps, soit un temps mort inférieur à  $4 \mu s$  pour l'ensemble de processus de mesure et de transfert à l'intérieur du châssis CAMAC.

### 2.3.1.4 Acquisition

L'ensemble du programme d'acquisition a été réalisé sous Labview. Son architecture est présentée sur la figure 2.9. Il assure l'initialisation de l'ensemble des modules du châssis CAMAC (échelle, TDC et mémoire associée), leur configuration, le transfert des données à l'intérieur du châssis, ainsi que leur transfert et leur stockage sur l'ordinateur d'acquisition.

L'utilisation de modules CAMAC implique l'utilisation d'un contrôleur qui va gérer le flux des entrées/sorties transitant par le bus CAMAC. Celui que nous utilisons est le module Lecroy 8901. Les ordres d'écriture et de lecture lui sont transmis depuis l'ordinateur d'acquisition par un connecteur GPIB-USB-HS fabriqué par National Instruments.

Dans un premier temps, le programme engendre un dossier, dont le nom est formé par la date du jour (format AnnéeMoisJour) et l'heure de lancement du programme. Ensuite, après établissement de la communication entre l'ordinateur et le contrôleur sous les conditions fixés par l'utilisateur (transfert des données par bloc, données codées sur 16 bits etc.), le contrôleur procède à l'initialisation complète des différents modules placés sous son contrôle (c'est à dire tous les modules présents dans le châssis, exceptés les discriminateurs à fraction constante). Ensuite, après avoir configuré le TDC, remis à zéro les compteurs de l'échelle et placée la mémoire en mode ECL (donc réceptive aux temps mesurés par le TDC), le contrôleur lance l'acquisition et se place en attente d'un signal particulier : le signal "Look at Me". Ce signal est automatiquement envoyé par un module CAMAC (si l'utilisateur a validé cette possibilité pour ce module) lorsque celui-ci atteint une valeur supérieure ou égale à une valeur seuil (dépassement d'une valeur pour un compteur, saturation d'une mémoire etc.). Lors de nos premiers tests du système d'acquisition, ce signal était envoyé lorsque l'échelle atteignait une certaine valeur, c'est à dire lorsqu'un nombre contrôlé d'événement était atteint. Cependant, le temps entre le dépassement du seuil et d'émission d'un "LAM" par l'échelle était alors non-négligeable, et il n'était pas aisé de lire ensuite uniquement les événements enregistrés dans la mémoire correspondant au nombre d'événements requis. En particulier, un tel fonctionnement nécessite de placer le pointeur

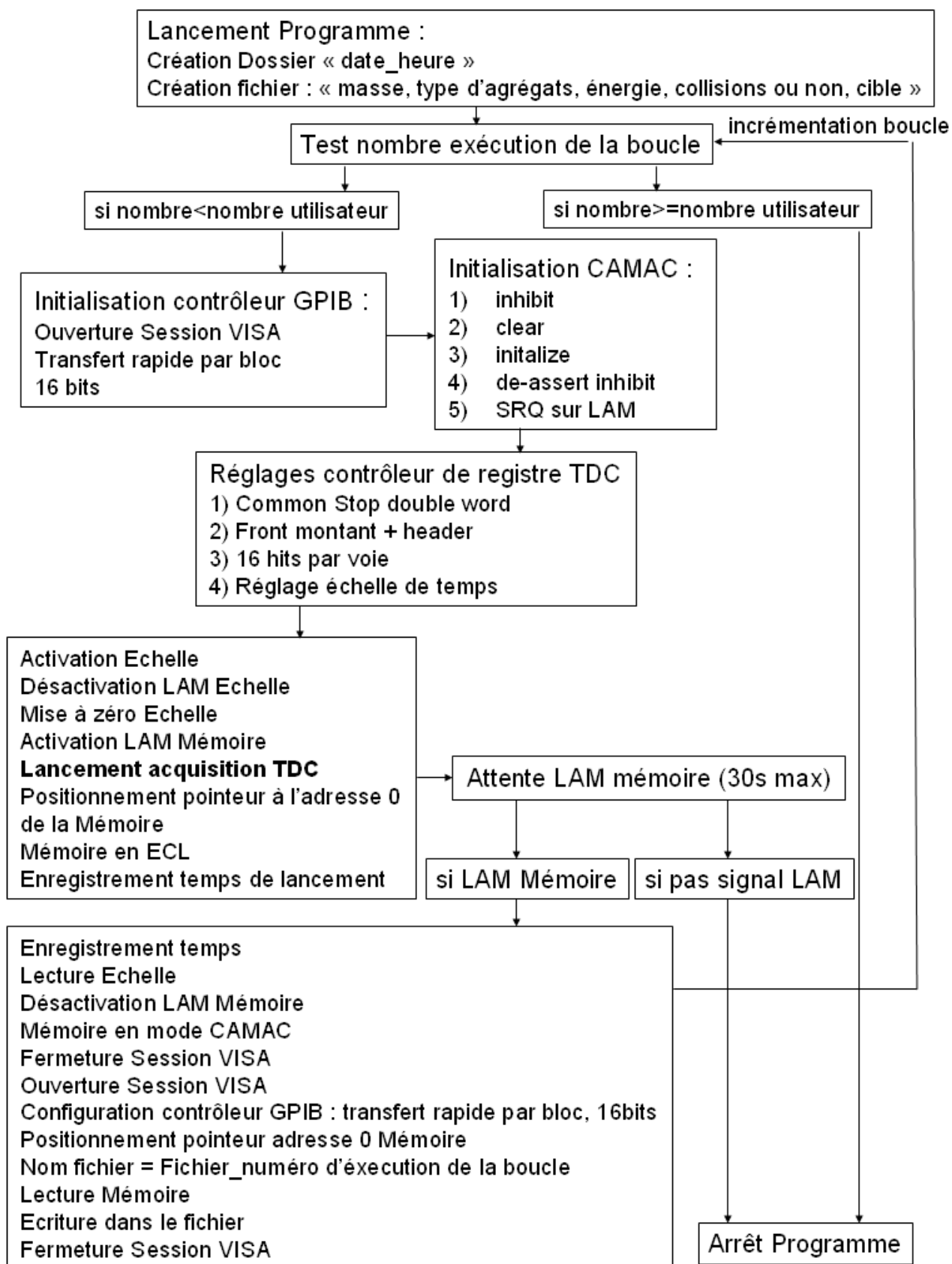


FIGURE 2.9 – Organigramme du programme d'acquisition CAMAC

mémoire à l'endroit final précis correspondant au dernier temps mesuré, ce qui s'est avéré inopérant. De plus, pour un nombre d'événements fixe, cette position dépend du taux de dissociation qui varie à chaque itération, ce qui implique une impossibilité de fixer cette position au préalable. Cela aurait nécessité de plus une remise à zéro de la mémoire après chaque itération, afin que des mots de l'itération précédente ne soit pas relue à la suivante, si celle-ci présentait un taux de dissocié plus faible. Cette procédure est de plus très longue (une dizaine de seconde pour l'ensemble de la mémoire), ce qui nous aurait fait perdre en taux de répétition. Nous avons donc décidé que le "LAM" serait émis par la mémoire, lorsque celle-ci serait saturée. Ce fonctionnement présente l'avantage que l'intégralité de la mémoire contient des événements liés à l'itération considérée. L'espace mémoire étant fixe, une remise à zéro de chaque emplacement n'est pas nécessaire puisque une réécriture complète a lieu à chaque fois.

Une fois le signal reçu par le contrôleur, l'ensemble du contenu de la mémoire est transmis à l'ordinateur d'acquisition en un seul bloc, et enregistré à l'intérieur d'un fichier dont le nom correspond au numéro de l'itération en cours. Le fait de pouvoir lire la mémoire en bloc a permis d'accélérer le taux de répétition d'un facteur 20 par rapport aux expériences précédentes effectuées avec ce même matériel (une demi-seconde pour vider l'ensemble de la mémoire, soit typiquement plus de 3700 événements, contre plus de dix secondes auparavant). De plus, cette rapidité de lecture nous permet de conserver un taux de faisceau utile au minimum de 50%, et typiquement de plus de 66% (pour une intensité de 1000cps/s et un taux de fragmentation de l'ordre de 5%). Cela justifie notre décision de ne pas pulser le faisceau et de travailler en faisceau continu, même lorsque l'acquisition est en train de transférer les données et n'est pas prête à enregistrer.

Lors de la réception du "LAM", la valeur de l'échelle est relevée et stockée dans un fichier. Ce fichier est constitué d'autant de lignes que d'itérations effectuées. Sur chaque ligne se trouvent successivement le numéro de l'itération, la valeur de l'échelle, le temps mis entre le lancement de l'acquisition et la réception du "LAM", ainsi que l'intensité moyenne au cours de l'itération.

### 2.3.1.5 Traitement des données du TDC Camac

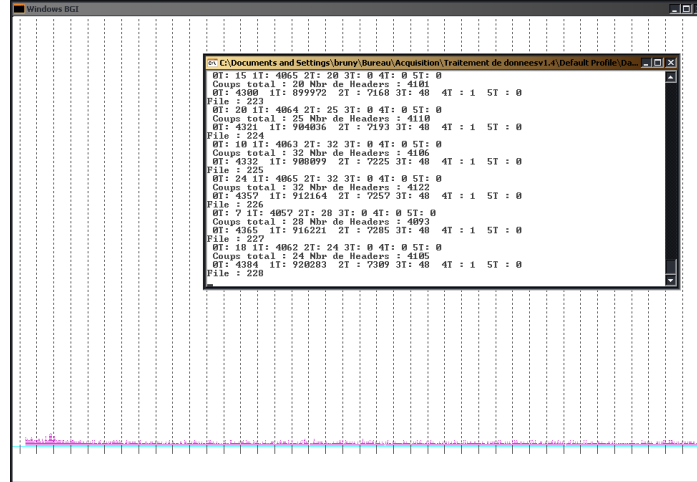
Le programme de traitement des données est écrit en C/C++ et permet l'analyse des fichiers contenant les temps mesurés par le TDC.

1. il reconstruit, par rapport au signal stop, les temps d'arrivée de chaque fragment
2. il procède à  $n$  différences de temps pour  $n + 1$  fragments détectés, en prenant pour référence le dernier temps mesuré
3. ces différences sont stockés dans un tableau
4. ce tableau est affiché en temps réel sous forme d'histogramme
5. sont affichés également, le nombre de fichiers traités, le nombre d'événements par fichiers traités, le nombre de fragmentation pour chaque fichier traité, ainsi que depuis le début de l'acquisition

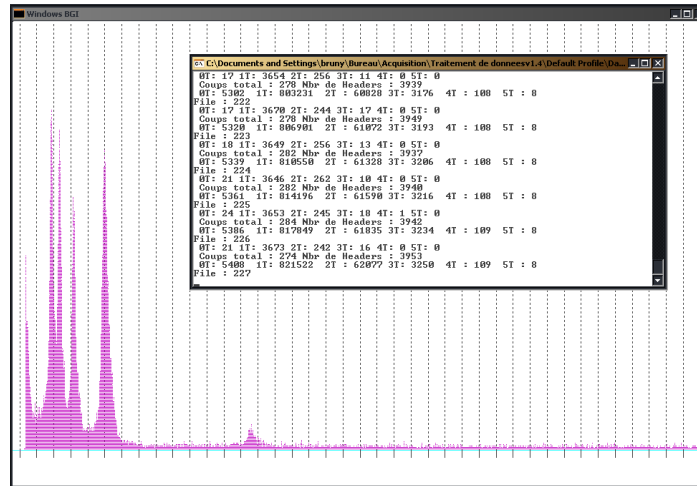
Ce programme nous permet d'obtenir les résultats présentés sur les figure 2.10 et 2.11. Dans la première, seul le gaz résiduel est présent dans la zone de collision, soit une pression inférieure à  $10^{-6}$ mbar. Pour chaque fichier traité, l'utilisateur obtient le nombre de headers (c'est à dire le nombre d'événement), ainsi que le nombre d'événement ou un seul temps a été mesuré (donc aucune fragmentation, le cas plus probable noté "1T"), le nombre d'événements où deux temps ont été mesurés (noté "2T") et ainsi de suite jusqu'à la possibilité de mesurer cinq temps à l'intérieur d'un même événement. Le rapport entre le nombre d'événement de fragmentation et le nombre d'incident total nous donne le taux de dissociation avec lequel nous travaillons. Un récapitulatif de ces différents chiffres depuis le lancement de l'acquisition est aussi donné. Pour ces événements en présence du seul gaz résiduel nous pouvons voir que 7309 événements de dissociation en deux fragments se sont produits

depuis le début de l'expérience (noté "2T"), alors que 920283 agrégats incidents n'ont pas subi de fragmentation. Ainsi moins de 0.8% des agrégats ont subi une dissociation. Aucun pic particulier ne ressort sur le spectre, ces dissociations sont donc équitablement réparties dans toute la région du temps de vol.

Sur la figure 2.11, le gaz de collision a été injecté dans la chambre de collision. On observe l'apparition des pics associés aux cinq voies de dissociation de l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$ . Ce spectre représente 62077 événements de dissociation en deux fragments et 3250 en trois fragments, alors que 821522 agrégats incidents n'ont pas subi de fragmentation. Ainsi, le taux de dissociation est ici de 7%.



**FIGURE 2.10** – Exemple de résultat fourni par le programme d'analyse des résultats CAMAC : dissociation induite par collision sur l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$  sur le gaz résiduel vitesse incidente de  $130 \times 10^3 m/s$ . Moins de 0.8% du faisceau incident subit une collision.



**FIGURE 2.11** – Exemple de résultat fourni par le programme d'analyse des résultats CAMAC : dissociation induite par collision sur l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$  sur une cible d'Ar à une vitesse incidente de  $130 \times 10^3 m/s$ . La cible a été fixée de telle sorte que le taux de collision soit inférieur à 10% (ici égal à 7%).

### 2.3.2 Chaîne d'acquisition Acqiris

#### 2.3.2.1 Présentation

La seconde chaîne d'acquisition développée est présentée sur la figure 2.12. Elle est constituée notamment d'un convertisseur analogique/numérique disposant de quatre entrées, chacune pouvant échantillonner à une fréquence maximale de 2 GHz à une résolution de 10 bits, et pouvant être combinées en deux entrées échantillonnant à 4 GHz ou en une seule échantillonnant à 8 GHz. La mémoire intégrée permet d'enregistrer 256kpoints par voie. La communication entre la carte d'acquisition et le PC hôte se fait par l'intermédiaire d'un bus PCI à une vitesse maximale de 400Mbits/s. Cette carte d'acquisition nous permet d'enregistrer l'amplitude du signal issu du détecteur pendant toute la durée de l'événement, sans temps mort à l'intérieur de cet événement. Le signal enregistré est celui issu de la voie positive de l'amplificateur, la voie négative étant dupliquée après passage dans un discriminateur à fraction constante, permettant la mesure des temps d'arrivée par la chaîne d'acquisition CAMAC (cf.2.3.1.2) et le déclenchement sous condition logique de l'échantillonneur rapide (cf.2.3.2.4 p.48).

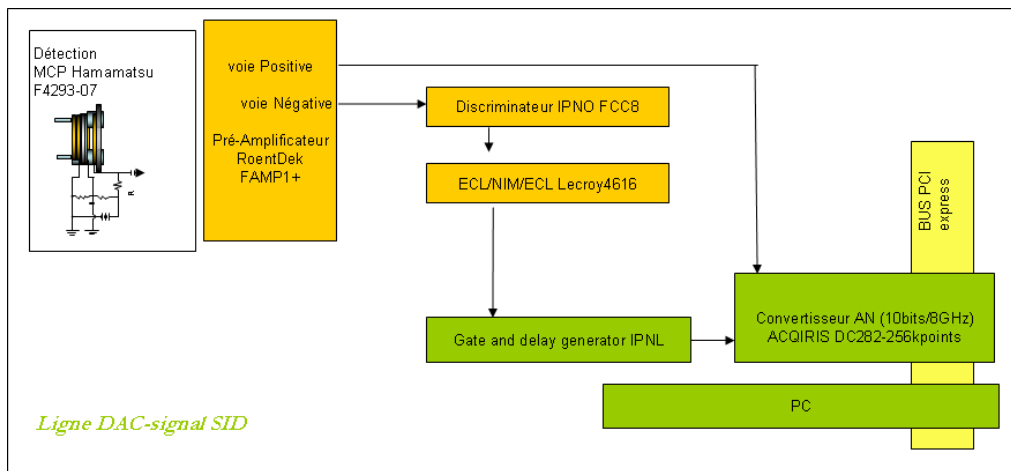
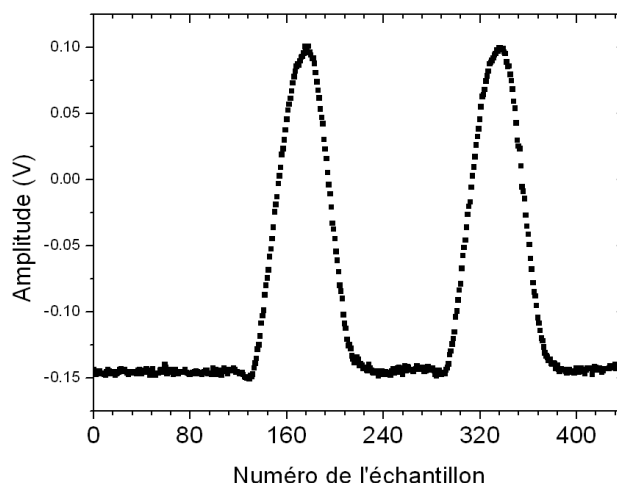


FIGURE 2.12 – Chaîne d'acquisition Acqiris

Lors de l'enregistrement du signal, plusieurs paramètres sont à fixer : le nombre de points à enregistrer, la gamme d'amplitude attendue (50mV, 100mV, 200mV, 500mV, 1V, 2V ou 5V). Le nombre de points à enregistrer est à la fois lié à la durée d'un événement et à la fréquence d'échantillonnage utilisée. Comme notre carte d'acquisition sert uniquement à l'enregistrement de l'amplitude issue du MCP, nous n'utilisons qu'une seule des quatre voies de la carte, nous permettant ainsi de travailler à la fréquence d'échantillonnage maximale de 8 GHz. La durée d'un événement est typiquement de 4  $\mu$ s (cf.2.2, p.36), soit, pour cette fréquence, 32000 points. La profondeur de codage de l'amplitude est de 10 bits, (1024 points) ce qui correspond à une résolution inférieure à 0.2 mV pour la gamme d'amplitude choisie de 200 mV. Comme dans le cas de la chaîne d'acquisition CAMAC, des centaines de milliers d'événement sont enregistrés, la différence étant que dans la chaîne d'acquisition Acqiris l'intégralité du signal issu du détecteur est enregistré pour chaque événement.

#### 2.3.2.2 Echantillonnage à 8Ghz

Nous avons utilisé le générateur Agilent 81104A afin de contrôler la fréquence d'échantillonnage de 8Ghz. Nous avons ainsi produits des signaux de largeurs connus (typiquement 12ns) et mesurés le nombre de points présents dans cette intervalle de temps. Les signaux échantillonnés sont présentés sur la figure 2.13.



**FIGURE 2.13** – Vérification de la fréquence d'échantillonnage de 8Ghz de la carte Acqiris : chaque point de mesure est séparé de 0.125ns.

Chaque pic est constitué de 96 points pour une largeur de 12ns. Les points sont donc bien séparés de 0.125ns.

### 2.3.2.3 Déclenchement de l'échantillonneur rapide : mode "normal"

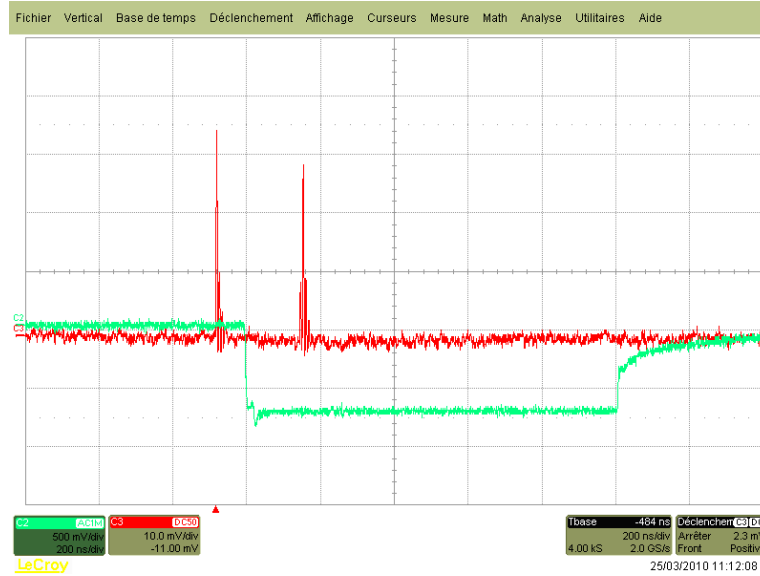
Dans ce mode, la carte déclenche l'enregistrement des échantillons lorsque le signal dépasse une certaine valeur seuil (définie comme un pourcentage compris entre 0 et  $\pm 50\%$  de la gamme d'amplitude sélectionnée), le sens du franchissement (montant ou descendant) pouvant être précisé. Dans ce mode, les événements associés à une fragmentation (comportant ainsi plusieurs amplitudes associées aux différents fragments) comme les événements ne contenant que les agrégats incidents sont enregistrés. Le déclenchement s'effectue alors sur le premier signal de l'événement (correspondant à un fragment chargé dans le cas de la fragmentation d'un agrégat, et à l'agrégat incident dans le cas où aucune collision ne s'est produite). Dans tous les cas, il nous faut analyser l'ensemble des 32000 points constituant l'événement afin de l'identifier. Cette analyse doit notamment nous permettre d'identifier le nombre de fragments présents à l'intérieur de l'événement, et de mesurer la différence de temps entre le fragment chargé et le premier fragment neutre afin d'identifier la voie de fragmentation correspondant à cet événement.

Toutefois lors de l'utilisation du mode de déclenchement "normal", compte tenu de notre faible pourcentage de collision ( $< 10\%$ ) et de la taille des fichiers enregistrés à chaque événement (32000 points codés sur 10 bits), un trop grand volume de données ne contenant que des agrégats incidents était engendré. Nous avons donc utilisé un autre mode de déclenchement.

### 2.3.2.4 Déclenchement de l'échantillonneur rapide : sur condition logique

La carte d'acquisition possède, en plus de ces quatre voies d'entrées, une voie dévolue au déclenchement par signaux externes. Il est possible de combiner l'état logique de présence ou d'absence de signal sur cette voie de déclenchement externe avec l'état logique de présence ou d'absence de signal sur la voie d'acquisition cadencée à 8Ghz. En l'occurrence, nous nous servons, après passage dans un discriminateur à fraction constante et duplication par l'intermédiaire du module ECL/NIM/ECL (cf. 2.3.1.2, p.39) du signal issu de la voie négative de l'amplificateur. Le signal au format NIM déclenche alors un module "Gate & Delay". Le délai de déclenchement et la largeur du signal de sortie

NIM de ce module sont alors fixés selon les événements à enregistrer. Par exemple, lors de l'enregistrement complet de tous les événements de fragmentation de l'agrégat  $H^+(H_2O)_3$  accéléré à  $167 \times 10^3 \text{ m/s}$ , le délai est fixé légèrement inférieur à 100 ns (le plus court possible avec ce module) et la largeur du signal est environ de 1000 ns pour les seuls événements de fragmentation. Dans ce mode de déclenchement, la carte d'acquisition déclenchera l'enregistrement des échantillons uniquement lorsqu'un signal d'un certain seuil sur la voie d'acquisition sera en coïncidence avec le signal NIM présent sur la voie externe. Ce cas de figure est illustré sur la figure 2.14. Le signal rouge est le signal issu du détecteur et le signal vert provient du module "Gate & Delay" (et a donc été déclenché par le signal négatif issu du détecteur).



**FIGURE 2.14** – Signaux vérifiant la condition logique déclenchant l'acquisition : un signal issu du détecteur est en coïncidence avec la porte issu du module "Gate & Delay".

Si, dans le cas du déclenchement en mode "normal", le seuil de déclenchement de la voie d'acquisition pouvait être compris entre 0 et  $\pm 50\%$  de la pleine échelle, il ne peut être compris qu'entre  $\pm 7\%$  et  $\pm 50\%$  de la pleine échelle en mode logique. Ainsi, un seuil minimum sur l'amplitude des fragments neutres est instauré (de 7% de 200 mV, soit 14 mV), alors qu'aucun seuil n'est présent sur les fragments chargés. Toutefois, le déclenchement de la porte du "Gate & Delay" a nécessité pour le fragment chargé (ou l'agrégat incident) le franchissement du seuil de 8 mV du discriminateur à fraction constante. Nous avons donc au final un seuil de 8 mV sur les fragments chargés ayant servi à la création de la porte et de 14 mV sur le fragment neutre en coïncidence avec cette porte lors de l'utilisation du mode de déclenchement logique. Il n'y a par contre aucun seuil sur les autres fragments chargés ou neutres potentiellement présents à l'intérieur de l'événement.

Ce mode de déclenchement logique permet par ailleurs de sélectionner certains types de fragmentation : il est en effet possible de remplacer le module "Gate & Delay" par un générateur de signaux pouvant engendrer une multitude de portes de largeur contrôlée, permettant l'enregistrement de certaines voies de fragmentation (enregistrement d'événements reliés à la perte d'une molécule d'eau OU au processus d'échange de charge avec la cible gazeuse), voire même de conditionner l'enregistrement d'une voie de fragmentation particulière à la présence d'un nombre contrôlé de fragments neutres. Toutefois, les résultats obtenus par cette voie d'acquisition présentés dans ce manuscrit l'ont été uniquement par l'utilisation du module "Gate & Delay".



### 2.3.2.5 Optimisation de la vitesse d'acquisition

Lors de nos premières mesures, pour les mêmes événements de fragmentation, la voie Acqiris procédait à l'acquisition de 8 fois moins d'événements que la voie CAMAC. Afin d'améliorer le taux de répétition de la voie Acqiris, nous avons procédé à la partition de la mémoire tampon présente sur la carte d'acquisition (de taille 256 kpoints par voie) afin de pouvoir procéder au transfert du contenu d'une partie de la mémoire au PC hôte sans bloquer l'acquisition. Cette amélioration a permis d'augmenter le taux de répétition d'un facteur 2. Actuellement, pour une intensité d'environ 1000 cps/s, la voie CAMAC (en plus de l'enregistrement des événements incidents) enregistre 4 fois plus d'événements de fragmentation que la voie Acqiris. Rappelons que chaque événement de la voie CAMAC comporte au maximum 11 chiffres (un header et cinq fragments) alors qu'un même événement sur la voie Acqiris en comporte habituellement 32000.

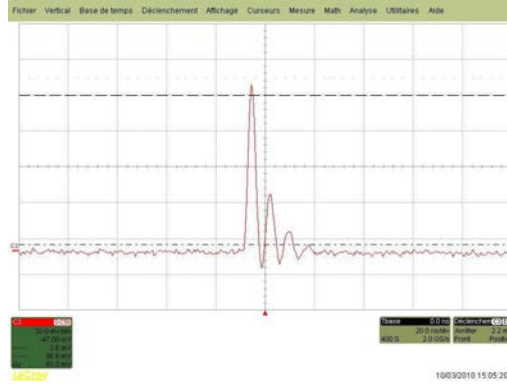
### 2.3.2.6 Analyse des données Acqiris

#### 2.3.2.6.1 Détermination du nombre de signaux dans un événement par l'utilisation de la FFT

Les résultats obtenus avec la chaîne d'acquisition CAMAC nous renseignent sur une chose essentielle : nous détectons des fragments neutres, dont l'amplitude est supérieure à 8mV (seuil du discriminateur à fraction constante).

Ici, le seuil de déclenchement est uniquement sur l'arrivée du premier signal. Il n'y a donc aucune discrimination sur l'amplitude des fragments neutres. Nous pouvons avoir à identifier des fragments neutres dont l'amplitude pourrait être du même ordre que celle du bruit électronique. En particulier, il ne suffit pas de fixer un seuil et de caractériser un signal par la présence d'un point supérieur à ce seuil. Ceci est illustré sur la figure 2.17. Cette figure présente les signaux issus de la fragmentation de  $H^+(H_2O)_2$  accéléré à  $130 \times 10^3$  m/s en  $H_3O^+$  et  $H_2O$ . L'amplitude du fragment neutre  $H_2O$  y est du même ordre que l'amplitude du bruit située au point d'abscisse 3500ns (environ 20mV). La manière la plus efficace pour différencier le signal du bruit a été de traiter chaque fichier par transformée de Fourier.

Le signal issu de la collision d'un ion  $H_2O^+$  accéléré à 8 kV sur le MCP polarisé à -1700 V est présenté sur la figure 2.15. Le signal est constitué d'un pic principal d'une largeur d'environ 4 ns, suivi d'oscillations amorties. Notre montage (cf. fig. 2.12) montre que les électrons produits par le MCP passent à travers divers composants électronique (R, L, C) avant d'être amplifié. Le module d'amplification (Roentdek) ne déformant pas le signal, il reste alors que la combinaison des résistances et condensateurs (pour peu que ces résistances possèdent une inductance) génèrent cette oscillation amortie [24].



**FIGURE 2.15** – Signal issu de l'impact de  $H_2O^+$  accéléré à 8000 V sur le MCP polarisé à -1700 V

La théorie du signal [25] nous indique que n'importe quel signal  $s(t)$ , passant par un système ayant une fonction impulsionnelle ou fonction d'appareil,  $h(t)$ , donne un signal mesuré,  $s_m(t)$  qui vérifie par la relation de convolution :

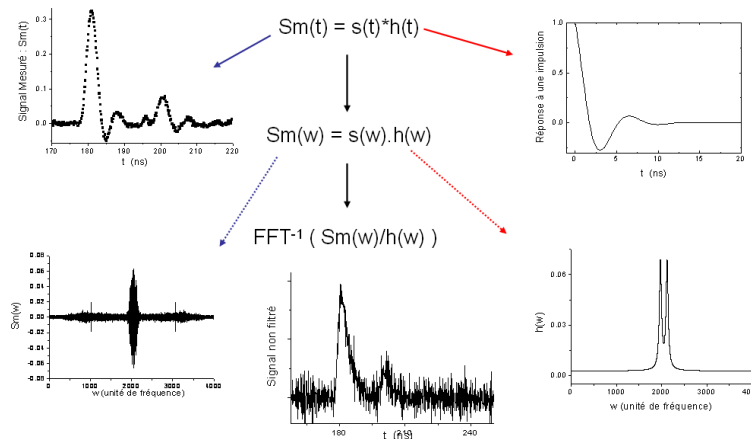
$$s_m(t) = s(t) * h(t)$$

A priori, connaissant  $h(t)$  et  $s_m(t)$ , nous pouvons remonter au vrai signal  $s(t)$ , par l'analyse de Fourier :

$$S(t) = F^{-1}(S_m(\omega)/H(\omega))$$

Où  $S_m(\omega)$  et  $H(\omega)$  sont les transformée de Fourier de  $s_m(t)$  et  $h(t)$ .  $h(t)$  est estimé en mesurant la période d'oscillation,  $T_o \approx 694.5psec$ , et le coefficient d'amortissement  $\approx 288.3psec$  sur le signal [24]. Nous notons ici, que l'amplitude de la fonction d'appareil est une constante égale à l'unité. De ce fait, l'amplitude du signal déconvolué est également définie à une constante multiplicative près.

La figure 2.16 illustre le traitement par analyse de Fourier.



**FIGURE 2.16** – Traitement du signal par analyse de Fourier

Le signal "réel"  $s(\omega)$  reste toutefois très bruité. Une dernière modification consiste à filtrer dans l'espace de Fourier le rapport  $S_m(\omega)/H(\omega)$ , par un filtre passe bas de type :

$$F(\omega) = 1/(1 + (\omega/\omega_c)^2)$$

Où  $\omega_c$  est une fréquence de coupure qui permet d'enlever les hautes fréquences associées au bruit sans trop altérer (atténuer et déformer) le signal déconvolué.

La figure 2.18 montre le même événement que celui de la figure 2.17 avant et après traitement par transformée de Fourier. Le fichier traité obtenu ne contient plus que les signaux associés à des impacts sur le détecteur. Ainsi, il permet de déterminer le nombre de fragments présents à l'intérieur de cet événement, de noter leur position à l'intérieur du fichier et d'obtenir les informations associées (notamment l'amplitude) à l'intérieur du fichier "brut". Ce traitement systématique permet de d'identifier le nombre de fragments présents dans les centaines de milliers de fichiers accumulés.

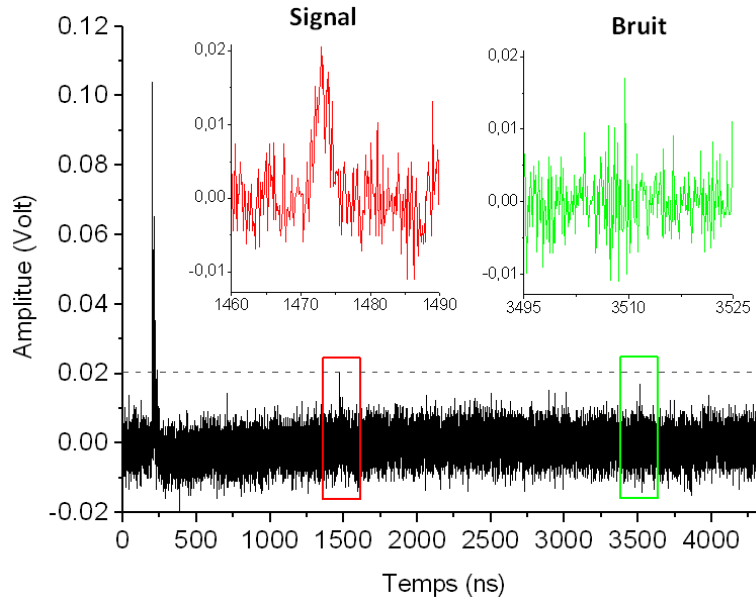


FIGURE 2.17 – Signal issu de la perte d'une molécule d'eau de  $H^+(H_2O)_2$  accéléré à  $130 \times 10^3 m/s$

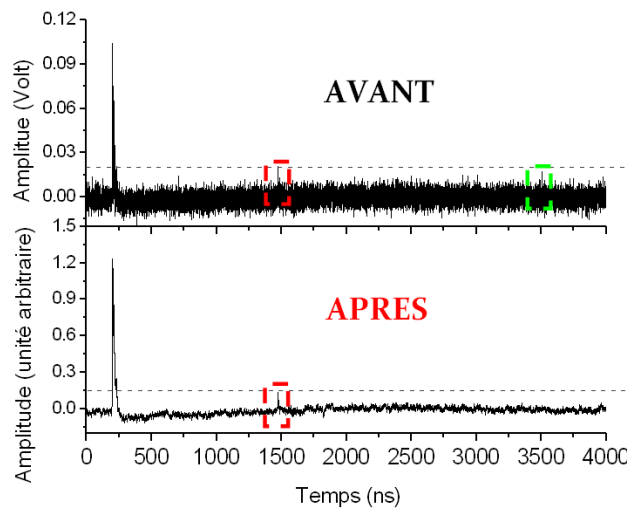
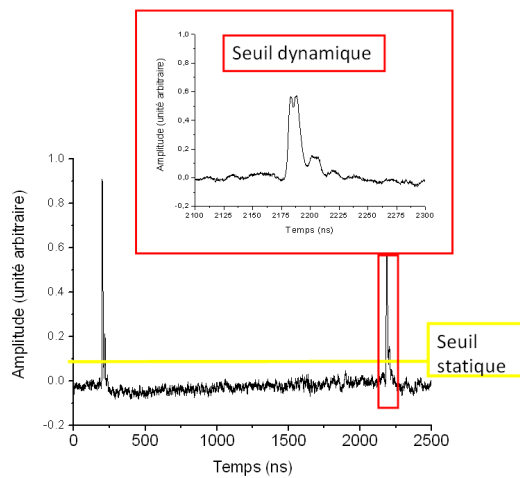


FIGURE 2.18 – Discrimination du signal par rapport au bruit par l'utilisation de la TF

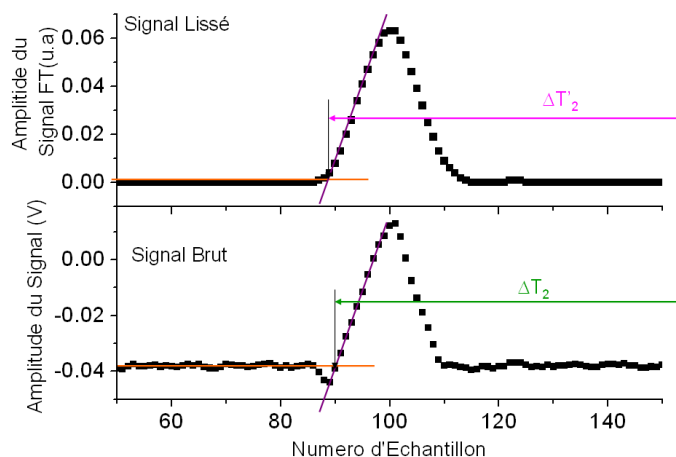
La recherche de maxima à l'intérieur du fichier obtenu par transformée de Fourier s'effectue par l'utilisation combinée d'un seuil statique et d'un seuil dynamique. Ce dernier permet la discrimination de pics très proches et non entièrement résolus. Ceci est illustré sur la figure 2.19. Cet événement provient de la perte de 11 molécules d'eau d'un agrégat  $H^+(H_2O)_{12}$  accéléré à  $88 \times 10^3 \text{ m/s}$ . Si seul un seuil statique était utilisé, l'analyse indiquerait la présence de deux fragments à l'intérieur de l'événement. En effet, pour que deux pics proches soient discriminés, il est nécessaire que le front descendant du premier repasse sous le seuil statique pour que le second pic soit alors identifié. L'utilisation du seuil dynamique permet de s'affranchir de cette condition. Il suffit qu'un front descendant soit identifié (ce qui nécessite tout de même un minimum d'échantillon, soit un  $\Delta t$  de quelques centaines de picosecondes) pour que le pic immédiatement suivant soit reconnu. Le seuil statique permet de distinguer un pic du bruit et le seuil dynamique de discriminer un second pic par rapport à un pic précédemment reconnu.



**FIGURE 2.19** – Signal, après traitement par la TF, issu de la perte de 11 molécules d'eau de  $H^+(H_2O)_{12}$  accélérée à  $88 \times 10^3 \text{ m/s}$ . Le zoom correspond au signal des fragments neutres. L'utilisation d'un seuil dynamique permet de dénombrer le nombre de pic à l'intérieur de ce signal. [24]

#### 2.3.2.6.2 Détermination des temps d'arrivée

Nous avons précédemment présenté la forme du signal issu du détecteur (cf. figure 2.15). Le signal est constitué d'un pic principal d'une largeur d'environ 4 ns. Ainsi, la fréquence d'échantillonnage étant de 8 GHz, le signal va être numérisé par une quarantaine de points, chaque front montant et descendant étant constitué d'une vingtaine de point. Cette résolution nous permet de reconstituer la pente du signal, l'intersection de celle-ci avec la valeur moyenne du bruit nous donnant l'instant d'arrivée de l'entité chargée ou neutre sur le détecteur (cf. figure 2.20).



**FIGURE 2.20** – Détermination des temps d'arrivée pour les signaux bruts et les signaux filtrés : en haut signal traité par TF, en bas signal brut. Pour chaque signal, le temps est déterminé par la méthode du piedestal. La différence de temps entre les deux signaux présents dans l'événement est ensuite calculée. Seul le premier pic de l'événement est présenté.

Cette manière de mesurer les temps (méthode du piedestal) nous permet de nous affranchir des oscillations d'amplitude lors de chaque échantillonnage, ces oscillations rendant moins précise une simple recherche de maximum.

Nous avons utilisé le générateur de signaux Agilent 81104A en produisant deux signaux séparés d'une différence de temps constante (la précision de cette différence de temps étant garanti à 175ps par le constructeur). Nous avons ainsi procédé à plusieurs acquisition en faisant varier la fréquence d'échantillonnage et l'amplitude des signaux produits. Chaque acquisition a porté sur plus d'un millier d'événements. Pour chaque événement, une détermination de la différence de temps entre les deux signaux par la méthode du piédestal (calcul de la pente et intersection avec la valeur moyenne du bruit) a été effectuée, à la fois sur l'événement brut et sur l'événement traité par transformée de Fourier. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.1.

Amplitude (mV)	Fréquence d'échantillonnage (GHz)	Résolution signal brut (ps)	Résolution signal TF (ps)
50	2	605	350
	8	380	378
250	2	375	295
	8	211	176

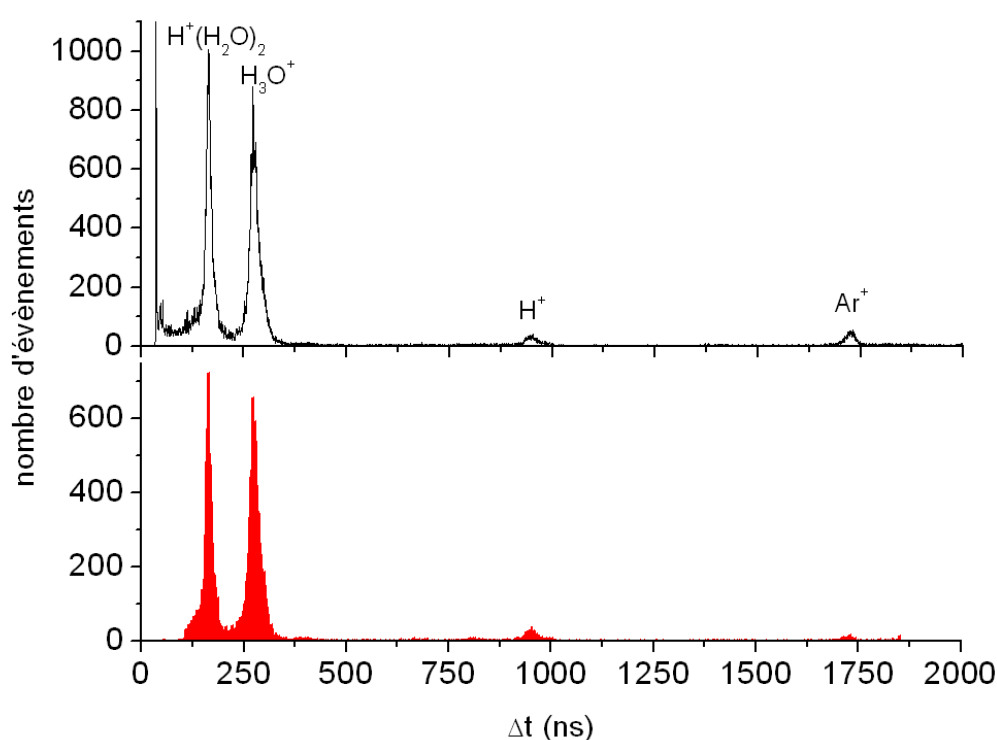
**TABLE 2.1** – Tableau récapitulatif des résolutions temporelles obtenues sur les signaux bruts et les signaux filtrés, en fonction de la fréquence d'échantillonnage et de l'amplitude des signaux

On observe que plus la fréquence d'échantillonnage est grande, meilleure est la résolution temporelle. La résolution est aussi meilleure pour les signaux filtrés que pour les signaux bruts correspondants. De même la mesure des temps est plus précise pour les signaux de 250 mV que pour ceux de 50 mV. Ainsi, pour les signaux de 250 mV d'amplitude et pour la fréquence d'échantillonnage de 8 GHz, la résolution atteinte par transformée de Fourier lors de ces test est de 176 ps, soit celle de l'appareil de mesure utilisé. Si la limite de résolution temporelle à laquelle nous pouvons descendre actuellement n'est pas déterminée, ces mesures indiquent qu'elle est toutefois très inférieure au 0.5 ns

de la voie CAMAC.

### 2.3.2.7 Réalisation de spectres de fragmentation. Comparaison avec la voie CAMAC

Nous effectuons ensuite des différences de temps entre les différents temps obtenus. Nous pouvons alors réaliser des spectres de fragmentation, comme ceux obtenus précédemment de manière indépendante par la chaîne d'acquisition CAMAC. Les fichiers issus du TDC de la voie CAMAC ne comportent que les temps d'arrivée des fragments pour chaque événement et sont donc à la fois rapides à traiter et faciles à associer aux différentes voies de fragmentation possibles. Les fichiers provenant de la voie d'acquisition Acqiris comportent toute l'évolution de l'amplitude du signal durant l'événement complet. La comparaison des spectres de fragmentation par les différentes méthodes nous renseigne sur notre capacité à analyser ces fichiers Acqiris. La figure 2.21 présente les spectres de fragmentation obtenus par chacune des voies d'acquisition lors de la fragmentation de l'agrégat  $H^+(H_2O)_3$  accéléré à  $167 \times 10^3$  m/s sur une cible d'argon.



**FIGURE 2.21** – Spectres de fragmentation de  $H^+(H_2O)_3$  accéléré à  $167 \times 10^3$  m/s. En haut, spectre obtenu par la chaîne d'acquisition CAMAC. En bas, spectre obtenu avec la carte d'acquisition rapide

On observe que les spectres obtenus présentent le même nombre de pic, indiquant à la fois le même nombre de voie de fragmentation (par pertes successives de molécules d'eau) et la possibilité d'un échange de charge avec la cible gazeuse. La largeur à mi-hauteur des deux pics les plus intenses (correspondant à la perte d'une et de deux molécules d'eau de l'agrégat incident) obtenue avec les deux systèmes d'acquisition est présentée dans le tableau 2.2. Ces mesures impliquent que la résolution en temps de nos appareils de mesures ne participe pas aux largeurs des pics mesurés, puisque quand on améliore la résolution avec la carte d'échantillonnage rapide, on retrouve les mêmes largeurs que celles obtenues avec la voie CAMAC.

Fragments	Largeur CAMAC (ns)	Largeur Acqiris (ns)
$H^+(H_2O)_2$	13.5	13.5
$H_3O^+$	16	17

**TABLE 2.2** – Largeur à mi-hauteur des deux premiers pics du spectre de fragmentation de l'agrégat  $H^+(H_2O)_3$  à 8kV

Trois différences subsistent toutefois entre les deux voies d'acquisition :

1. la voie CAMAC enregistre tous les événements permettant par exemple la mesure de taux de dissociation, la voie Acqiris (en mode déclenchement logique) n'enregistrant que les événements contenant au moins un fragment en coïncidence avec la présence de la porte ;
2. la voie Acqiris nous donne des informations complémentaires sur la forme des signaux obtenus ;
3. la voie Acqiris enregistre l'événement complet sans aucun temps mort, nous permettant notamment d'effectuer une spectrométrie de nombre de fragments pour les différentes voies de fragmentation associées à une collision donnée.

## 2.4 Mouvement des fragments dans le dispositif de détection

### 2.4.1 Principe de l'identification des fragments chargés

Un temps de vol sépare les ions, ayant une vitesse initiale quasi-nulle dans la direction du temps de vol, selon leur rapport  $m/z$ . Les ions sont accélérés puis entrent dans une zone de vol libre. Les ions ayant le rapport  $m/z$  le plus bas seront les plus accélérés, parcourront la zone libre dans le temps plus court, et atteindront le détecteur en premier. A l'inverse, les ions de  $m/z$  le plus haut seront les moins accélérés, parcourront la zone de vol libre dans le temps le plus long, et atteindront le détecteur en dernier. Ainsi, la mesure du temps de parcours de l'ensemble du temps de vol permet l'identification des ions. Le temps de référence est la plupart du temps un signal externe correspondant à l'instant d'établissement des potentiels dans les régions initiales du temps de vol, permettant le passage des ions à l'intérieur du dispositif. Cette méthode de mesure du temps impose de travailler en faisceau pulsé avec une contrainte importante sur la résolution temporelle du signal de référence.

Le temps de vol utilisé est de type Wiley-McLaren [26]. Les temps de vol de ce type disposent de deux zones d'accélération successives, la première appelée zone d'extraction et la seconde zone d'accélération, permettant de faire varier la position du plan de focalisation en modifiant les champs électriques présents dans ces deux zones ( $E_{ext}$  et  $E_{acc}$ ), l'objectif étant de faire coïncider le plan de focalisation avec le plan du détecteur. Les grandeurs caractéristiques du temps de vol sont la distance  $s$  entre le centre de la zone d'extraction et la plaque commune à la région d'extraction et d'accélération, la distance  $d$  qui représente la longueur de la zone d'accélération, la distance  $D$  qui représente la longueur de la zone de vol libre, et le rapport  $k$  défini selon la relation suivante :

$$k = (sE_{ext} + dE_{acc})/sE_{ext}$$

La distance  $D$  correspond alors à :

$$D = 2sk^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{1}{k + k^{\frac{1}{2}}} \frac{d}{s} \right)$$

Le temps de vol utilisé a été développé à partir d'un dispositif utilisé par L. Cordis et al. [27] pour étudier la photoionisation d'agrégats de xénon. Les tensions utilisées dans notre temps de vol ont été

calculées par F. Gobet [28] dans le cas de la détection de fragments issus de la dissociation induite par collision de  $H_2O^+$  dont la vitesse initiale dans la direction du temps de vol était quasi-nulle. Ces tensions sont présentées sur la figure 2.22.

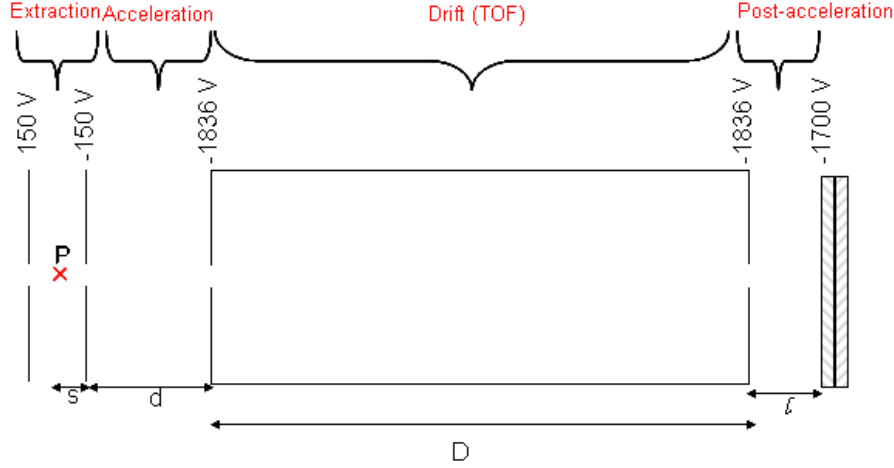


FIGURE 2.22 – Schéma de notre temps de vol

Le temps de vol est constitué de deux zones d'accélération, le point de collision se situant au centre de la première zone. Dans cette zone, une différence de potentiel de 300 V est appliquée sur deux plaques espacées de 10mm, soit un champ  $E_{ext} = 30kV/m$ . Ensuite, les ions sont soumis à une accélération constante produite par huit électrodes sur lesquelles est uniformément répartie une différence de potentiel de 1686 V. La largeur de cette zone étant de 50mm, il y règne un champ  $E_{acc} = 33,72kV/m$ . A la sortie de la zone d'accélération se trouve la zone de vol libre, constitué d'un tube de 150mm de longueur et porté à la même tension que l'électrode accélératrice. Enfin, assurant la détection des particules, se trouve 40mm après cette zone de vol libre la galette de microcanaux portée à une tension de -1700 V.

#### 2.4.2 Séparation temporelle des fragments neutres et chargés

La figure 2.23 présente une simulation des temps d'arrivée des différents fragments chargés et neutres issus de la collision à 20 kV d'un agrégat constitué d'une molécule d'uracile entourée de six molécules d'eau, avec une entité de la cible. Les calculs ont été effectués en considérant que les fragments étaient produits au centre de la zone d'extraction et en ne prenant pas en compte les effets de bord et en prenant en compte pour chaque fragment formé une variation de l'énergie cinétique de l'ordre de celle déterminé par B. Seredyuk et al. [29] lors de la collision d'ions  $He^{2+}$  sur des molécules d'eau (soit 30 eV pour  $H^+$  et 6eV au maximum pour les autres fragments).



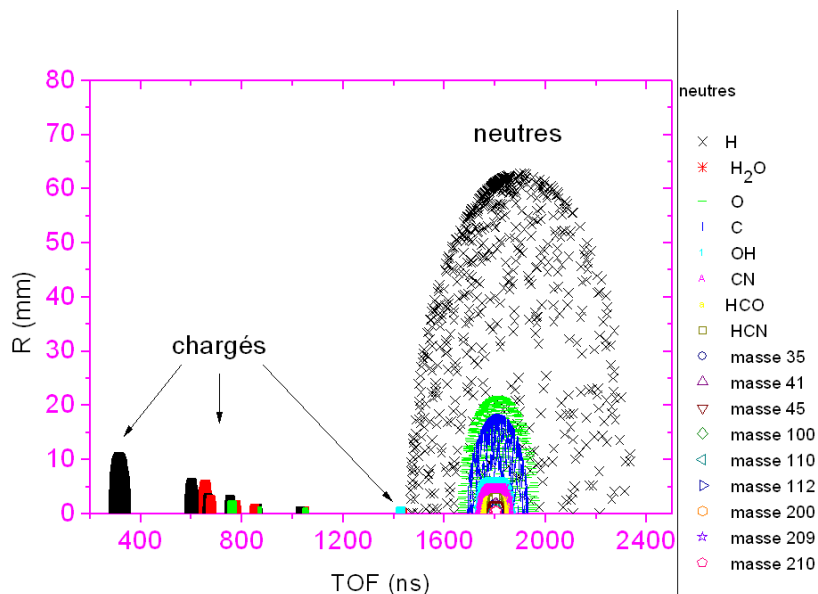


FIGURE 2.23 – Simulation de notre temps de vol, séparation neutres/chargés

On observe que les fragments chargés bénéficiant de l'accélération des tensions du temps de vol arrivent avant les fragments neutres qui conservent la vitesse initiale de l'agrégat. Les fragments neutres arrivent ainsi dans une plage de temps spécifique, différente de celle d'arrivée des fragments chargés. Cette figure présente également la dispersion spatiale  $R$  des différents fragments chargés et neutres au niveau du détecteur. On note ainsi le compromis fait au niveau de la longueur de la zone de vol libre : plus cette zone est grande, meilleure est la résolution sur les fragments chargés et plus la dispersion spatiale des fragments neutres est importante. Si l'on excepte les atomes d'hydrogène, la dispersion spatiale des fragments au niveau du détecteur s'étend sur un rayon inférieur à 20mm, ce qui correspond à la taille du détecteur choisi.

Notons que pour un processus de capture électronique entre un atome de la cible et le projectile incident, les fragments neutres peuvent arriver avant les fragments chargés, ce processus étant minoritaire.

### 2.4.3 Simulation du mouvement des fragments

Les temps de parcours du temps de vol pour une particule donnée sont en théorie toujours les mêmes, chaque instant d'arrivée correspondant à un ion de  $m/z$  défini. En pratique, différentes contributions peuvent participer à la fluctuation des temps de parcours et donc à la largeur des pics de temps de vol. Nous avons procédé à des simulations permettant d'établir les trajectoires des fragments chargés et neutres formées à l'intérieur de la zone d'extraction. Ces simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel SIMION. La géométrie du temps de vol utilisé est présentée sur la figure 2.24.

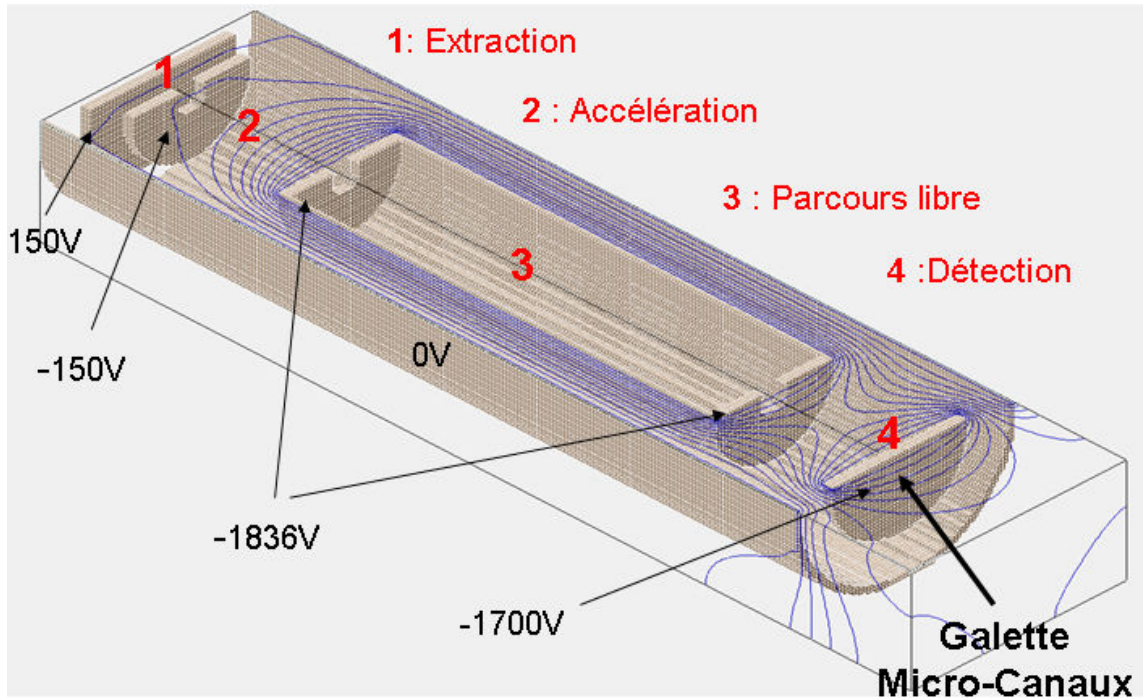


FIGURE 2.24 – Géométrie du tdu utilisée avec le logiciel SIMION

Chaque ion ou fragment neutre est simulé séparément. Pour chaque fragment, onze simulations sont effectuées correspondant à onze endroits possibles de dissociation de l'agrégat. Ces points de départ du fragment se situent à l'intérieur de la zone d'extraction et sont chacun espacés d'1 mm. Une énergie initiale est associée à chacun de ses onze points, le point central (point n°6) correspondant à l'énergie du fragment obtenu selon le rapport  $\frac{m_f}{m_p} E_{par}$ , où  $m_f$  et  $m_p$  sont respectivement la masse du fragment et la masse du parent,  $E_{par}$  étant l'énergie du parent. Un champ de  $30kV/m$  (soit  $30V/mm$ ) régnant dans la zone d'extraction, chaque point de départ du fragment situés à droite du point central (points n°7,8,9,10,11) est associé à une énergie incrémentée de  $\frac{m_f}{m_p} \times 30eV$ . Ainsi, le onzième point se situant au niveau de l'électrode commune à la zone d'extraction et d'accélération, l'énergie associée à cet endroit est  $\frac{m_f}{m_p} E_{par} + 5 \times \frac{m_f}{m_p} \times 30eV$ . De la même manière, les points situés à gauche du point central (points n°1,2,3,4,5) sont associés à une énergie initiale décrétementée de  $\frac{m_f}{m_p} \times 30eV$ . L'énergie associée au premier point est ainsi de  $\frac{m_f}{m_p} E_{par} - 5 \times \frac{m_f}{m_p} \times 30eV$ . Aucune variation d'énergie provenant de la dissociation n'est prise en compte dans l'énergie initiale des différents fragments.

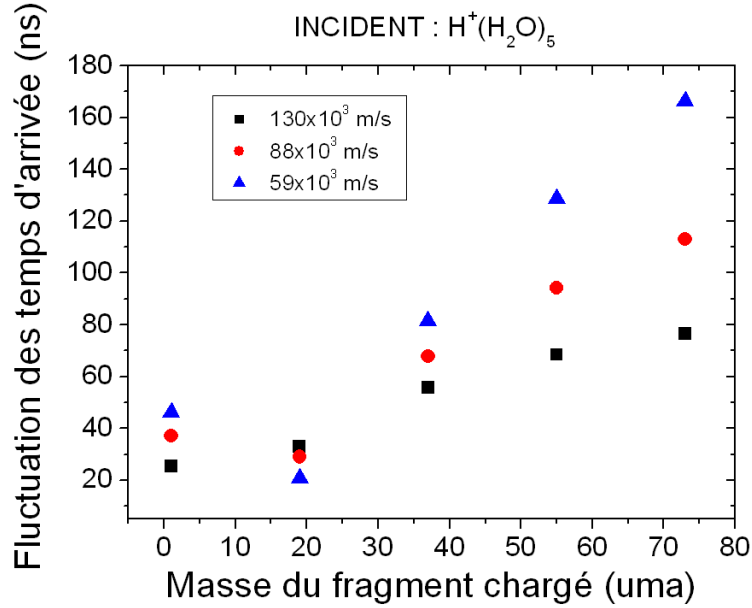
#### 2.4.4 Effet de la focalisation sur les fragments chargés

Les tensions utilisées ont été calculées pour établir le plan de focalisation sur le détecteur, dans le cas de détection de particules ayant une vitesse quasi-nulle dans la direction du temps de vol ([28]). Dans notre cas, les ions et les fragments neutres ont une vitesse initiale non négligeable dans la direction du détecteur, et cette vitesse varie selon l'expérience considérée. Par conséquent, le plan de focalisation varie en fonction de la tension initiale d'accélération, alors que le plan du détecteur reste fixe.

Les simulations effectuées ont considéré des dissociations induites par collision sur l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$ , et ce, pour trois vitesses initiales différentes. Les fragments chargés pris en compte lors de la simulation sont ceux provenant de la perte d'une, deux, trois, quatre ou cinq molécules de l'agrégat incident, soit les fragments  $H^+(H_2O)_4$  ( $m/z = 73$ ),  $H^+(H_2O)_3$  ( $m/z = 55$ ),  $H^+(H_2O)_2$  ( $m/z = 37$ ),

$H^+(H_2O)$  ( $m/z = 19$ ) et  $H^+$  ( $m/z = 1$ ).

Les résultats de ces simulations sont présentés sur la figure 2.25.



**FIGURE 2.25** – Fluctuation des temps d’arrivée des fragments chargés dans le cas d’une dissociation induite par collision d’un agrégat incident  $H^+(H_2O)_5$  et ce, pour trois vitesses initiales différentes

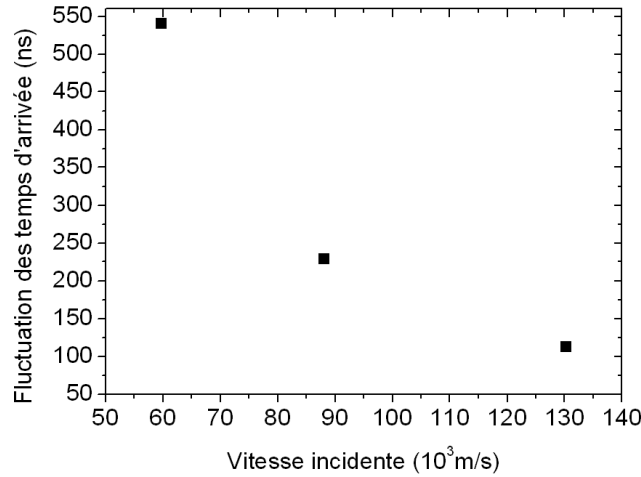
Nous observons que pour la vitesse la plus grande, la fluctuation des temps d’arrivée augmente avec la masse du fragment chargé. Pour les deux vitesses inférieures une inversion est observée entre les fragments  $H^+$  et  $H_3O^+$ . La figure est trompeuse car cette inversion est aussi présente pour la ligne à la plus haute vitesse. Ces inversions viennent de la position du plan du détecteur par rapport au plan de focalisation de chacun des ions. Lorsque le détecteur est situé au niveau du plan de focalisation d’un ion, les ions formés au point 1 (de plus basse énergie) et au point 11 (de plus haute énergie) arrivent en même temps sur le détecteur. Lorsque le plan du détecteur est placé avant le plan de focalisation, l’ion formé au point 11 arrivera avant l’ion formé au point 1. Lorsque le plan du détecteur sera placé après, l’ion formé au point 1 arrivera avant l’ion formé au point 11. Ce comportement explique l’observation d’inversion des fluctuations et permet de retrouver la position du plan du détecteur par rapport à chacun des ions formés et ce pour les trois vitesses initiales. Pour les trois vitesses, le plan du détecteur est situé après le plan de focalisation de  $H^+$  et avant les plans de focalisation de  $H_3O^+$ ,  $H^+(H_2O)_2$ ,  $H^+(H_2O)_3$  et  $H^+(H_2O)_4$ . Le fragment  $H_3O^+$  est le fragment dont le plan de focalisation est le plus proche de celui du détecteur pour les deux vitesses les plus basses, alors que pour la vitesse la plus haute, il s’agit du fragment  $H^+$ .

#### 2.4.5 Effet de l’emplacement du lieu de collision sur les temps d’arrivée des fragments neutres

Nous travaillons avec une énergie permettant de détecter les fragments neutres (cf. 2.6, page 69). Nous avons alors procédé à la même simulation que celle concernant les fragments chargés (dissociation de l’agrégat  $H^+(H_2O)_5$  pour trois vitesses initiales différentes :  $130 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$ ,  $88 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$  et  $59 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$  en prenant en compte l’emplacement du lieu de collision à l’intérieur de la zone d’extraction). Plus la collision aura lieu tôt à l’intérieur de cette zone, moins le fragment neutre aura

subi l'accélération initiale et plus il sera lent (comparativement à un fragment issu du centre de la zone de collision). A l'inverse, si la collision se produit à la fin de la zone d'extraction, le fragment neutre aura bénéficié jusqu'au point de collision de l'accélération régnant dans cette zone, et sera plus rapide. Il s'ensuit que plus la zone de collision sera étendue, plus la fluctuation des temps d'arrivée sera grande. La figure 2.26 présente les fluctuations de temps d'arrivée des fragments neutres dans le cas des trois vitesses mentionnées précédemment.

On voit que plus la vitesse initiale des fragments neutres est importante, plus la fluctuation des temps d'arrivée est petite.



**FIGURE 2.26** – *Fluctuation des temps d'arrivée des fragments neutres dans le cas d'une dissociation induite par collision d'un agrégat incident  $H^+(H_2O)_5$  et ce, pour trois vitesses initiales différentes*

#### 2.4.6 Effet de la distribution en énergie initiale

Nous avons discuté au chapitre 1 de la distribution en énergie des agrégats à l'intérieur du spectromètre. Nous avons mesuré une incertitude inférieure de 0.3%. Cette incertitude participe à la largeur des pics mesurés. Nous avons ainsi intégré cette incertitude aux énergies utilisées dans notre simulation. Le tableau 2.3 présente les résultats des calculs des différents élargissements des pics correspondant aux temps d'arrivée des différents fragments chargés et neutres issus de la dissociation induite par collision d'un agrégat  $H^+(H_2O)_5$  accéléré à 8kV.

Fragments	$\Delta t$ (ns)
$H^+$	1
$H_3O^+$	1
$H^+(H_2O)_2$	11
$H^+(H_2O)_3$	13
$H^+(H_2O)_4$	14
neutres	20

**TABLE 2.3** – *Fluctuation des temps d'arrivée induite par la distribution en énergie initiale, pour une dissociation de l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$  à 8kV*

On voit que plus la taille du fragment chargé augmente, plus l'effet est important. L'effet est aussi plus important pour les fragments neutres que pour les fragments chargés. En ce qui concerne

les fragments neutres, plus la vitesse initiale sera faible, plus l'effet (en temps) sera grand ( $20\text{ns}$  à  $130 \times 10^3\text{m/s}$ ,  $29.5\text{ns}$  à  $88 \times 10^3\text{m/s}$  et  $42\text{ns}$  à  $59 \times 10^3\text{m/s}$ ).

Vitesse (m/s)	Fragments	Focalisation (ns)	$\Delta E$ (ns)	Largeur totale (ns)	% Focalisation	% $\Delta E$
$130 \times 10^3$	$H^+$	25.4	1	26.4	96.2	3.8
	$H_3O^+$	32.9	1	33.9	97.1	2.9
	$H^+(H_2O)_2$	55.8	11	66.8	83.5	16.5
	$H^+(H_2O)_3$	68.4	13	81.4	84	16
	$H^+(H_2O)_4$	76.5	14	90.5	82	18
$88 \times 10^3$	$H^+$	37.2	1	38.2	97.4	2.6
	$H_3O^+$	28.9	1	29.9	96.7	3.3
	$H^+(H_2O)_2$	67.8	11	77.8	85.9	14.1
	$H^+(H_2O)_3$	94.2	13	107.2	87.9	12.1
	$H^+(H_2O)_4$	113	14	127	87.6	12.4
$59 \times 10^3$	$H^+$	46.3	1	47.3	97.9	2.1
	$H_3O^+$	20.8	1	21.8	95.4	4.6
	$H^+(H_2O)_2$	81.5	11	92.5	88.1	11.9
	$H^+(H_2O)_3$	118.6	13	131.6	90.2	9.8
	$H^+(H_2O)_4$	166.3	14	180.3	92.2	7.8
Vitesse	Fragments	Lieu de la collision (ns)	$\Delta E$ (ns)	Largeur totale (ns)	% Lieu	% $\Delta E$
$130 \times 10^3$	neutres	112.5	20	132.5	85	15
$88 \times 10^3$	neutres	229.2	29.5	258.7	88.6	11.4
$59 \times 10^3$	neutres	540.5	42	582.5	92.8	7.2

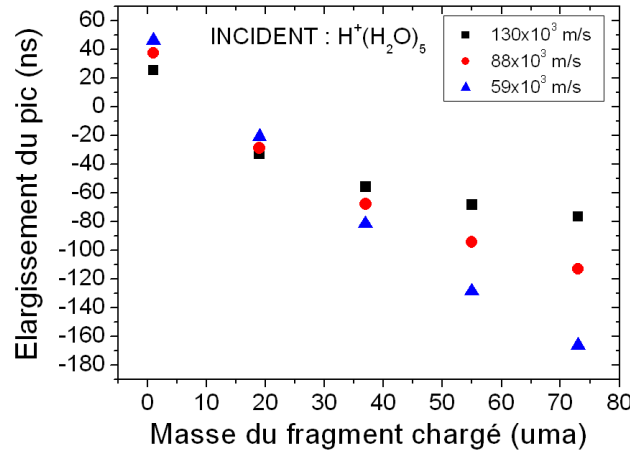
**TABLE 2.4** – *Tableau récapitulatif des différentes causes de fluctuation des temps d'arrivée pour les fragments chargés et neutres issus de la dissociation de l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$*

Le tableau 2.4 récapitule les résultats obtenus lors de nos différentes simulations. Pour les fragments chargés et neutres, la largeur des pics de temps de vol augmente lorsque la vitesse incidente diminue. Les largeurs correspondant au temps d'arrivée des fragments neutres sont systématiquement plus grande que celles des différents fragments chargés, cet effet s'accroissant lorsque la vitesse incidente diminue (la largeur des pics des fragments chargés correspond à 20-70% de la largeur du pic des fragments neutres à  $130 \times 10^3\text{m/s}$ , contre 12-49% à  $88 \times 10^3\text{m/s}$ , et 8-31% à  $59 \times 10^3\text{m/s}$ ). Pour les fragments chargés comme neutres, l'effet de la dispersion en énergie initiale est négligeable devant l'emplacement du lieu de collision (ou à l'emplacement du plan de focalisation dans le cas des fragments chargés).

## 2.5 Différence de temps de vol entre fragments

Les fragments chargés et neutres issus de la dissociation de l'agrégat incident présentent des temps de parcours différents et ces temps sont soumis à des fluctuations, ces fluctuations provoquant un élargissement des pics de temps de vol correspondant aux instants d'arrivée des différents fragments. Les pics de temps de vol associés à notre nouvelle méthode de détection ne sont plus associés à l'arrivée d'un seul fragment mais à la fois à un fragment neutre et à un fragment chargé. Le fait de procéder à des différences de temps implique que les différentes contributions à la distribution des temps d'arrivée des fragments issus d'une même voie de fragmentation ne sont pas cumulatives pour la largeur finale du pic de temps de vol correspondant.

De plus, si les pics peuvent être toujours directement assimilés à un fragment chargé bien particulier, les fragments neutres possédant tous, en première approximation, la vitesse incidente, la largeur de ce pic ne correspondra pas non plus aux seules causes d'élargissement des temps d'arrivée des fragments chargés discutées précédemment (cf 2.4.3). Nous utilisons les résultats des simulations effectuées précédemment afin d'étudier la largeur des pics obtenus. La figure 2.27 présente la contribution de la distribution des temps d'arrivée des fragments chargés aux pics de temps de vol établis par notre méthode. La largeur de référence est celle du pic correspondant à l'arrivée d'un fragment neutre.

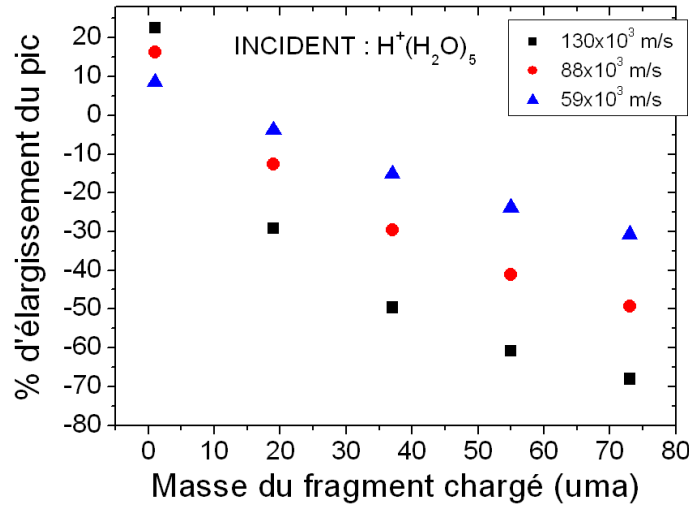


**FIGURE 2.27** – *Effet de la distribution des temps d'arrivée des fragments chargés sur la largeur des pics de TDV, lorsque le temps de référence est pris sur l'arrivée du fragment neutre.*

On observe que, plus le fragment chargé est de  $m/z$  important, plus la distribution des temps d'arrivée de ce fragment va contribuer à réduire la largeur du pic de temps de vol correspondant à la production de ce fragment et du fragment neutre correspondant. Cette figure permet aussi de retrouver la position du détecteur par rapport à celle du plan de focalisation de chacun des ions. En effet, les fragments neutres ont tous la même vitesse pour un même point de départ dans la zone d'extraction. Leur contribution à la largeur du pic de temps de vol est donc fixe (en première approximation). Nous avons vu précédemment que la position du plan de focalisation est la contribution majeure à la largeur des pics des fragments chargés. Ainsi, plus cette contribution sera faible, plus l'ion considéré sera proche du plan de focalisation. Enfin le signe de la contribution nous permet de retrouver la position du plan de focalisation par rapport à celui du détecteur. Nous avons en effet calculé que les largeurs des temps d'arrivée des fragments neutres étaient systématiquement plus larges que celles des fragments chargés associés. Si le plan de focalisation est placé après celui du détecteur, le fragment chargé le plus lent sera systématiquement associé au fragment neutre le plus lent. La différence de temps entre les deux conduira à un pic de largeur moins importante que la distribution temporelle des seuls fragments neutres. Par contre, si le plan de focalisation est placé avant celui du détecteur, le fragment neutre le plus lent (formé en début de zone d'extraction) sera associé au fragment chargé le plus rapide, conduisant à un élargissement de la distribution. Ce comportement a une incidence sur la forme du pic obtenu dans le spectre de temps de vol : si le plan du détecteur coïncide avec le plan du détecteur, le pic de temps de vol obtenu est symétrique. Dans le cas contraire, le pic est dissymétrique. La dissymétrie est toujours la même (pic plus large vers les grandes différences de temps) que le plan de focalisation soit placé avant ou après le plan du détecteur. Dans le premier cas, cela signifie que les événements présentant des grandes différences de temps ont eu lieu avant le centre de la zone d'extraction, ces événements se produisant après dans le second cas.

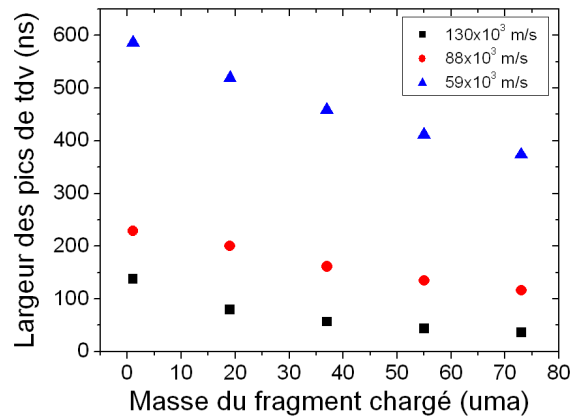
Seul le fragment  $H^+$  contribue à l'élargissement du pic de temps de vol, ce qui indique que son plan de focalisation se trouve bien avant celui du détecteur. On retrouve aussi que, pour les deux vitesses initiales les plus faibles, l'ion pour qui l'effet est le plus faible sur la largeur finale du pic est  $H_3O^+$ , ce qui indique qu'il s'agit du fragment pour qui le plan du détecteur est le plus proche du plan focal. En revanche, pour la vitesse la plus élevée,  $H^+$  est bien le fragment pour qui le plan focal est le moins éloigné du plan du détecteur.

La figure 2.28 reprend ses résultats, mais cette fois ci, en les rapportant aux largeurs des temps d'arrivée des fragments neutres, pour les trois différentes vitesses. Elle présente donc la contribution, en pourcentage, des fluctuations des temps d'arrivée des fragments chargés à la largeur des pics de temps de vol.



**FIGURE 2.28** – *Effet de la fluctuation des temps d'arrivée des fragments chargés sur la largeur des pics de TDV lorsque le temps d'arrivée du fragment neutre est pris comme référence.*

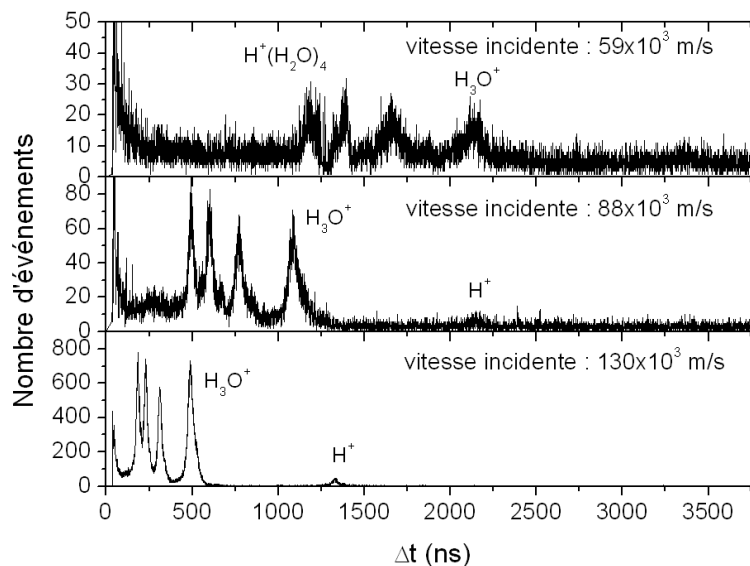
On observe que plus la vitesse incidente considérée est importante, plus la fluctuation due aux fragments chargés va contribuer à affiner les pics de temps de vol. En effet, nous avons vu d'une part que, plus la vitesse sera importante, moins la fluctuation des temps d'arrivée des fragments neutres le sera, a contrario de celle des fragments chargés. Pour ces fragments (hormis  $H^+$ ), le détecteur se situant en amont du plan de focalisation, cette fluctuation en temps d'arrivée des fragments chargés se soustrait alors à celle des fragments neutres. La figure 2.29 présente les différentes largeurs de pic de temps de vol attendues, toujours lors de la fragmentation de l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$ , pour trois vitesses incidentes.



**FIGURE 2.29** – *Largueur des pics de tdv pour les différentes voies de fragmentation provenant de la dissociation induite par collision de l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$  pour trois vitesses initiales*

Pour une vitesse donnée, plus le fragment considéré est de  $m/z$  important, plus le pic associé est fin. Ensuite, plus la vitesse incidente est faible, plus les pics de temps de vol sont larges.

La figure 2.30 présente les spectres de temps de vol mesurés, correspondant aux simulations présentées dans ce chapitre (agrégat incident  $H^+(H_2O)_5$ , à  $130 \times 10^3$  m/s,  $88 \times 10^3$  m/s et  $59 \times 10^3$  m/s).



**FIGURE 2.30** – *Spectres de temps de vol des fragments issus de la dissociation induite par collision de l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$  pour trois vitesses initiales*

Ces spectres présentent chacun cinq pics, correspondant de gauche à droite (des petites différences de temps aux plus grandes) à la perte d'une molécule d'eau, puis de deux, puis de trois, puis de quatre et enfin à la perte de cinq molécules d'eau (correspondant à la formation du fragment chargé  $H^+$ ). Ces spectres confirment les résultats des simulations : pour un spectre donné, plus la différence de temps entre le fragment chargé et le fragment neutre est faible (donc plus le fragment chargé est de fort rapport  $m/z$ ), plus le pic associé est fin. De même plus la vitesse incidente est faible, plus les pics du spectre associé sont larges. Les différences de largeurs observées par rapport aux résultats de la simulation (notamment celles d'un même pic à des vitesses différentes) indiquent que les événements de dissociation n'ont pas lieu sur l'ensemble de la zone de collision.

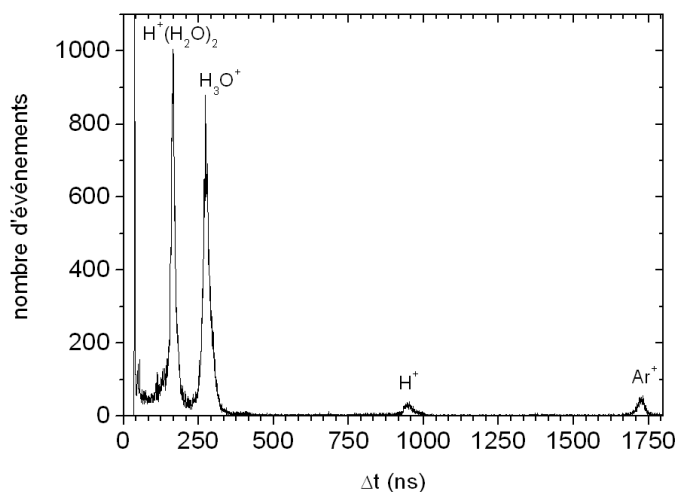


### 2.5.1 Effet de l'emplacement de la collision

Le système d'acquisition ne participe pas à la largeur des pics mesurés. Les largeurs mesurées ne dépendent donc que des paramètres discutés précédemment : localisation du point de collision, position du plan de focalisation et distribution en énergie des agrégats incidents.

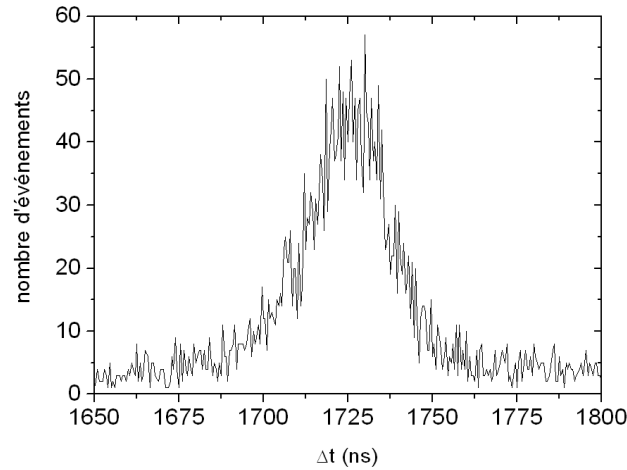
Nous avons vu que notre détecteur n'était pas disposé au niveau du plan de focalisation des fragments chargés et que de plus, la position de ce plan de focalisation variait pour chaque fragment. Toutefois, dans le cas d'un échange de charge entre la cible et le projectile, par capture électronique ou ionisation directe, l'ion provenant de la cible aura une vitesse initiale quasi-nulle dans la direction du temps de vol, et les tensions des différentes zones du temps de vol assureront que son plan de focalisation sera au niveau du plan du détecteur. Dans ce cas, on peut considérer en première approximation, que pour cet ion, il n'y aura pas de fluctuation de temps d'arrivée. Par conséquent, la largeur des pics de temps de vol associé à cet événement d'échange de charge sera uniquement due au projectile (neutre dans le cas de la capture électronique et chargé dans le cas de l'ionisation directe).

La figure 2.31 présente le spectre de vol obtenu lors de la dissociation induite par collision effectuée sur un agrégat  $H^+(H_2O)_3$  sur une cible d'argon, à une vitesse de  $167 \times 10^3$  m/s.



**FIGURE 2.31** – Spectre de temps de vol des fragments issus de la dissociation induite par collision de l'agrégat  $H^+(H_2O)_3$  à une vitesse initiale de  $167 \times 10^3$  m/s sur une cible d'Ar

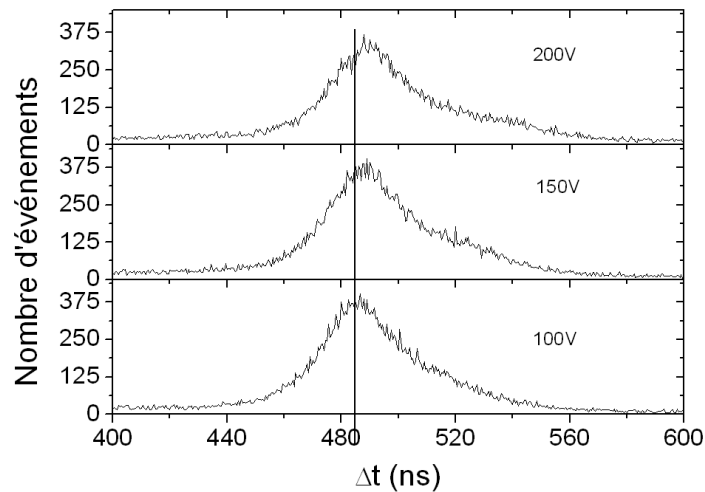
Les trois premiers pics du spectre sont associés aux pertes respectives d'une, deux et trois molécules d'eau. Le pic le plus à droite (situé peu avant 1750 ns) correspond à un processus de capture électronique entre un atome de la cible et le projectile. Ce pic est présenté sur la figure 2.32



**FIGURE 2.32** – Pic de temps de vol associé au processus de capture électronique entre un atome d'Ar de la cible et l'agrégat incident  $H^+(H_2O)_3$  ( $v=167 \times 10^3 \text{ m/s}$ )

Le pic est symétrique, ce qui confirme l'hypothèse que le plan de focalisation du fragment chargé produit ( $Ar^+$ ) est situé sur le plan du détecteur. La largeur à mi-hauteur de ce pic est de 30ns, pour une largeur totale de 50ns. La participation de la dispersion en énergie initiale du projectile a été estimée précédemment à une quinzaine de nanosecondes (cf. 2.4.6, p.61). Par conséquent, on peut considérer que 35ns sont dus à l'emplacement de la collision. Ainsi, nous pouvons estimer par comparaison avec la simulation, que la zone de collision s'étend sur 4mm.

Afin de vérifier la localisation de la zone de collision, nous avons procédé de la mesure suivante : pour un même agrégat incident à une vitesse donnée et fixe, nous avons procédé à différentes expériences de dissociation en faisant varier les tensions d'extraction (dont les valeurs initiales sont de -150 et +150V). La figure 2.33 présente les résultats obtenus pour le pic associé à la perte de quatre molécules d'eau de l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$  (vitesse incidente  $130 \times 10^3 \text{ m/s}$ ), pour des tensions d'extraction de  $\pm 100$ ,  $\pm 150$  et  $\pm 200 \text{ V}$ .



**FIGURE 2.33** – Effet de la tension d'extraction sur le spectre de temps de vol correspondant à la perte de quatre molécules d'eau de l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$  (et donc à la formation de  $H_3O^+$ ) lors d'une dissociation induite sur une cible d'Ar à une vitesse initiale de  $130 \times 10^3 \text{ m/s}$

On observe que, plus la tension d'extraction augmente, plus le pic de temps de vol se déplace vers les grandes différences de temps. Ce comportement est compatible avec la localisation du centre de la zone la collision au centre de la zone d'extraction. Ainsi la zone de collision apparaît être au centre de la zone d'extraction et s'étend sur 4mm.

Nous pouvons comparer les largeurs expérimentales des pics de temps de vol issus de la dissociation de  $H^+(H_2O)_3$  et  $H^+(H_2O)_5$  aux largeurs prédites par la simulation, afin de contrôler cette valeur de largeur de la zone de collision. Ces résultats sont présentés sur le tableau 2.5.

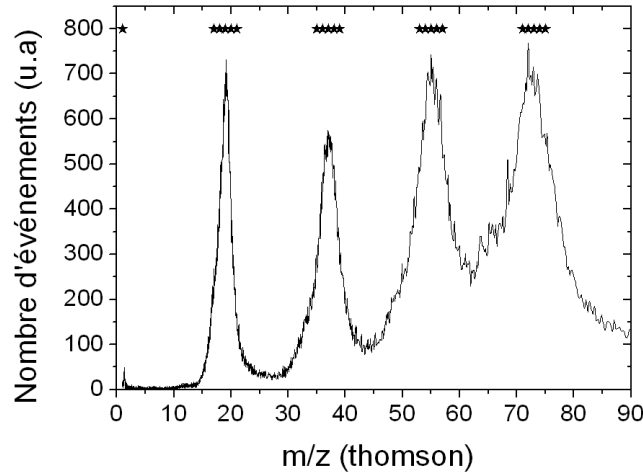
Agrégat incident	Fragments	Th 10mm (ns)	Th 6mm (ns)	Th 4mm (ns)	Exp mihauteur (ns)	Exp totale (ns)
$H^+(H_2O)_3$	$H^+$	118	80	59	45	97
	$H_3O^+$	55	37.5	27.5	16	-
	$H^+(H_2O)_2$	36.1	24.6	18	13.5	-
$H^+(H_2O)_5$	$H^+$	156	105	78	55	104
	$H_3O^+$	91	61	45	42	-
	$H^+(H_2O)_2$	64.5	44	32.5	30	-
	$H^+(H_2O)_3$	50	34.2	25	25.5	-
	$H^+(H_2O)_4$	41	28	20.5	25.5	-

**TABLE 2.5** – *Largeur des différents pics de temps de vol associés aux différents fragments issus de la dissociation induite par collision de  $H^+(H_2O)_3$ ,  $v = 167 \times 10^3 m/s$ , et  $H^+(H_2O)_5$ ,  $v = 130 \times 10^3 m/s$ . Les colonnes "Th 10mm", "Th 6mm" et "Th 4mm" contiennent les largeurs totales issues des simulations pour des zones de collisions de largeurs 10mm, 6mm et 4mm. La colonne "Exp mihauteur" contient les largeurs à mi-hauteur des pics expérimentaux. La colonne "Exp totale" contient les largeurs totales des pics expérimentaux*

La simulation est la même que celle utilisée précédemment (cf p.59). Nous observons que les largeurs à mi-hauteur expérimentales sont du même ordre que les résultats des simulations pour une zone de collision de 4mm d'épaisseur. Toutefois la largeur expérimentale totale du pic  $H^+$  (qui est le seul pic entièrement résolu) est plus grande que la largeur théorique pour une zone de collision de 6mm dans le cas de la dissociation de  $H^+(H_2O)_3$  et du même ordre dans le cas de la dissociation de  $H^+(H_2O)_5$ . La simulation ne prend pas en compte les variations d'énergie lors de la dissociation, ces variations étant d'autant plus importante que la taille du fragment produit est petite [29]. Ceci peut être une des raisons de l'écart entre la simulation et l'expérience. Des simulations prenant en compte ces variations doivent être menées afin d'éclaircir ce point.

### 2.5.2 Séparation des fragments chargés

Les spectres que nous mesurons présentent des pics associés à des différences de temps, ces pics étant de plus en plus en fins lorsque la masse du fragment chargé augmente. Ceci ne signifie évidemment pas que notre résolution s'améliore lorsque la taille des fragments chargés augmente. Nous avons vu que cela signifie simplement que leur plan de focalisation est de plus en plus éloigné du plan du détecteur, et que leur contribution à la diminution de l'élargissement du pic de temps de vol augmente. Aussi, pour considérer la résolution de notre temps de vol, est-il préférable de présenter le spectre de fragmentation de  $H^+(H_2O)_5$  avec une échelle en  $m/z$  plutôt qu'en différence de temps. Ce spectre est présenté sur la figure 2.34.



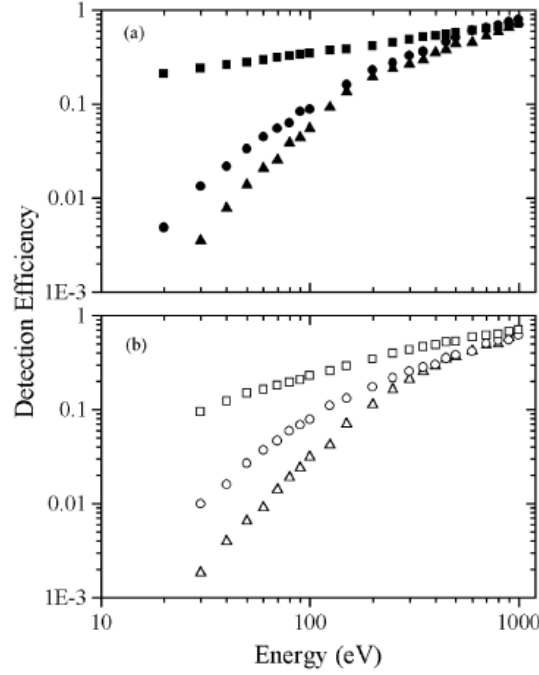
**FIGURE 2.34** – Spectre de temps de vol des fragments issus de la dissociation de  $H^+(H_2O)_5$  lors d'une collision sur une cible d'Ar à une vitesse initiale de  $130 \times 10^3 \text{ m/s}$ . Chaque étoile est associée à une masse.

Chaque étoile est associée à une masse et permet visualiser la largeur des pics associés aux différents ions. Ainsi, si  $H^+$  présente un pic dont la largeur est d'une seule masse, le pic  $H_3O^+$  présente une largeur à mi-hauteur d'au moins trois masses, le pic associé à  $H^+(H_2O)_2$  présentant une largeur à mi-hauteur de cinq masses, soit une résolution inférieure à  $1/8$ .

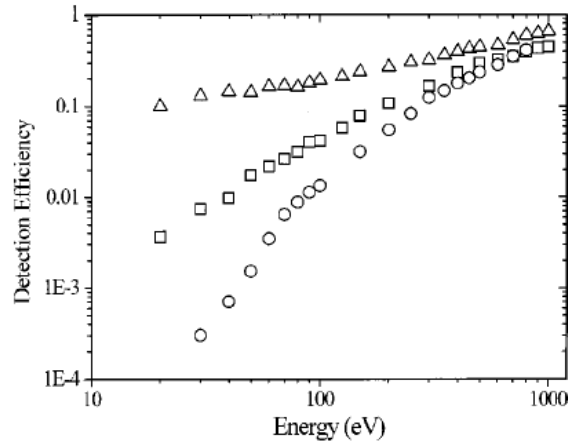
Ce temps de vol doit en priorité détecter les fragments neutres, ce qui explique sa faible longueur et la très faible résolution sur les fragments chargés. Un temps de vol orthogonal dévolu uniquement à la détection des fragments chargés est ainsi en cours de développement afin de pouvoir les détecter avec une meilleure résolution.

## 2.6 Détection des fragments neutres et chargés

Le détecteur que nous utilisons est une galette de microcanaux Hamamatsu de type F4293-07, dont la surface effective de détection est d'environ 60%. Notre détecteur est constitué de deux galettes montées en chevron afin d'améliorer le gain d'un facteur 100 ( $10^6$  contre  $10^4$  pour l'utilisation d'une seule galette). Ces chiffres sont issus de la documentation du constructeur, laquelle indique que l'efficacité de détection des ions  $H^+$  d'énergie 0.5-2keV est comprise entre 5 et 58%. De même l'efficacité de détection de  $He^+$  à une énergie de 2-50keV est comprise entre 60 et 85%. Le fait d'accélérer l'agrégat incident à une énergie de quelques keV, doit permettre d'obtenir des fragments neutres possédant une énergie suffisante pour être détectés lors de leur impact sur le MCP. Stephen et Peko ([30], [31]) ont étudié l'efficacité de détection d'atomes neutres et chargés sur un MCP en fonction de leur énergie. Le détecteur utilisé lors de la réalisation de ces mesures était également un assemblage de deux galettes montées en chevron, de surface effective 61% provenant de Galileo Electro-Optics Corp. Comme dans notre expérience, le détecteur est placé à incidence normale et polarisé à 1800 V. Les figures 2.35 et 2.36 présentent ces travaux.



**FIGURE 2.35** – Efficacité de détection absolue en fonction de l'énergie d'impact pour : (a) :  $H^+$  (cercles)  $H^-$  (triangles) et  $H^+$  (carrés) (b) :  $D^+$  (cercles)  $D^-$  (triangles) et  $D^-$  (carrés) [30]



**FIGURE 2.36** – Efficacité de détection absolue en fonction de l'énergie d'impact pour  $O^+$  (cercles)  $O^-$  (triangles) et  $O$  (carrés) [31]

Nous observons que, quel que soit le type de particules incidentes, l'efficacité croît avec l'énergie incidente. Ensuite, l'efficacité de détection pour l'ensemble des espèces tend vers la même valeur d'efficacité (80%) lorsque l'énergie incidente est de 1keV. Le fait que les fragments chargés négativement soient détectés avec une meilleure efficacité que les fragments chargés positivement vient du signe des tensions utilisées qui accélèrent les anions juste avant leur arrivée sur le détecteur et ralentissent les cations, laissant inchangée la vitesse des particules neutres.

Lors de notre expérience de référence l'agrégat incident  $H^+(H_2O)_5$  est accéléré à 8kV, le fragment neutre  $H_2O$  ayant alors une énergie de 1582V (correspondant à une efficacité d'au minimum 50%), le

fragment  $H$  une énergie de 88V (correspondant à une efficacité d'au minimum 8%). Dans toutes nos expériences de dissociation, les fragments chargés, du fait de la présence des tensions appliquées sur les différents éléments du temps de vol, ont tous une efficacité de détection d'au moins 80%.

Le système de détection que nous avons mis en place permet la détection, sur un même détecteur, des fragments chargés et neutres issus de la dissociation d'un agrégat incident sur une cible gazeuse. La différence de temps entre les fragments issus d'un même événement est reliée à la voie de dissociation suivie.

Le système d'acquisition mis en place est constitué de deux chaînes d'acquisition complémentaires et indépendantes. Chacune de ces chaînes mesure les temps d'arrivées des différents fragments (avec une résolution de 0.5 ns pour la voie CAMAC et inférieure à 176 ps pour la voie Acqiris). Ce système d'acquisition permet à la fois de mesurer le nombre de fragmentation, permettant ainsi la mesure de taux de dissociation et de mesurer le nombre de fragments chargés et neutres présents à l'intérieur d'un événement.

Si la faible résolution de notre temps de vol concernant les fragments chargés (1/8) est directement reliée à notre manière d'identifier les voies de dissociation (temps de vol sans start externe, le fragment le plus lent sert de référence temporelle), notre méthode de détection permet de travailler sur un seul détecteur en faisceau continu, sans utilisation de signaux externe garantissant un fort taux de répétition.



## Chapitre 3

# Dissociation induite par collision sur des agrégats d'eau protonés, et des agrégats mixtes pyridine-eau

Le dispositif expérimental DIAM permet de produire des agrégats purs ou mixtes de taille contrôlée, et de les sélectionner en énergie et en masse afin d'effectuer des expériences de dissociation induite par collision. Le système de détection permet d'identifier, événement par événement, les fragments chargés produits en mesurant les différences de temps entre les temps d'arrivée des fragments neutres et chargés.

D'une manière générale, deux grandes questions se posent au sujet d'agrégats chargés. Quelle est leur structure et comment est localisée la charge ? En ce qui concerne les agrégats d'eau, cette dernière question revêt une grande importance, l'eau étant le solvant abritant l'ensemble des réactions chimiques et biochimiques des êtres vivants. Les agrégats d'eau protonés sont donc non seulement des systèmes modèles permettant l'étude de leur structure et des grandeurs thermodynamiques associées [32][33] et aussi des acteurs majeurs dans les réactions chimiques dans l'atmosphère [4]. Les résultats issus de la dissociation induite par collision de petits agrégats d'eau protonés ( $n < 22$ ) sont présentés dans la première partie de ce chapitre.

L'intérêt de l'étude sur les agrégats mixtes repose notamment sur la localisation du solvant autour de la molécule solvatée. Des études théoriques ont été ainsi menées pour prédire les structures de petits agrégats composés d'eau et de cytosine ou d'adénine [34] ou d'alanine et d'eau [35]. Des expériences de dissociation induite par collision ont pour leur part étudié l'effet de la solvation sur les fragments produits, notamment dans le cas d'acide aminé entouré jusqu'à quinze molécules d'eau [36], et d'adénosine monophosphate (AMP) entourée jusqu'à vingt molécules d'eau [37]. Cette dernière étude a montré qu'à partir de treize molécules d'eau, la molécule solvatée n'était pratiquement plus fragmentée lors de collisions. L'étude de dissociation induite par collision sur des petits agrégats mixtes constitués d'une molécule de pyridine associée jusqu'à cinq molécules d'eau constitue la seconde partie de ce chapitre.

### 3.1 Production d'agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$

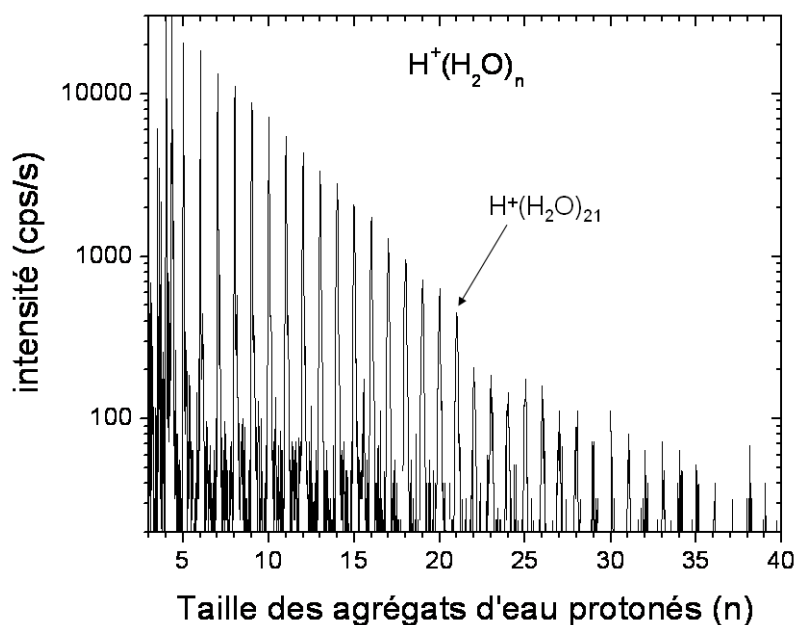
#### 3.1.1 Nombre magique pour $n=21$ et $n=28$

En 1973, S. Lin [38] publiait le premier spectre de masses d'agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$ , pour  $n=1-180$ . Ce spectre mettait en évidence la présence d'un nombre magique pour  $n=21$ , ou, autrement dit, d'une structure particulièrement stable comparée à celle des agrégats de taille voisine.



L'année suivante, Searcy et Fenn [39] produisirent des agrégats d'eau par décharge corona et confirmèrent la stabilité de cet agrégat. Ils proposèrent une structure sous la forme d'un dodécaèdre avec la présence d'une molécule d'eau au centre de l'agrégat. La stabilité de l'agrégat formé de 21 molécules d'eau fut également observée par G.M. Lancaster et al. [40], Dreyfuss et Wachman [41], U. Nagashima et al. [42], et plus récemment par J.W. Shin et al. [43], L. Belau et al. [44] et K. McQuinn et al. [45]. A.J. Stace et C. Moore [46] ont pour leur part observé la stabilité de l'agrégat intégralement deutéré  $D^+(D_2O)_{21}$ . En 1992, Z. Shi et al. [47] observèrent une forme stable pour différents agrégats mixtes eau-méthanol  $(H_2O)_n(CH_3OH)_mH^+$  avec  $n + m = 21$ . La réalisation de spectres de masses a également permis la mise en évidence d'autres nombres magiques. V. Hermann et al. [48], O. Echt et al. [49], S. König et H.M. Fales [50], C.C. Wu et al. [51] et K. McQuinn et al. [45] observèrent ainsi la stabilité de l'agrégat  $n=28$ .

Au chapitre 1 nous avons présenté un spectre de masses d'agrégat d'eau protonés obtenu avec notre spectromètre (cf. p.27). Ici, nous reprenons ce spectre sur la figure 3.1 afin de discuter des structures particulières de nos agrégats. Sur ce spectre sont présentées, en échelle semi-logarithmique, les différentes intensités mesurées en fonction de la taille (pour  $n=5-39$ ). Les intensités des agrégats de petite taille ( $n=1-4$ ) n'ont pas été mesurées pour ne pas détériorer notre détecteur, ces intensités étant supérieures à 10000 cps/s. La rupture de pente après  $n=21$  est notable, confirmant la stabilité de cet agrégat comparativement à ceux de  $n$  supérieur. En ce qui concerne les tailles supérieures, la relative instabilité de la taille  $n=29$  mise en évidence par O. Echt et al. [49] est observée.



**FIGURE 3.1** – Spectre de masses d'agrégats  $H^+(H_2O)_n$  [20]

Ces spectres de masses d'agrégats d'eau, s'ils permettent d'établir la présence de structures stables pour une taille donnée, sont insuffisants pour déterminer de quelle structure il s'agit. De nombreuses études théoriques prédisent une structure de type clathrate pour les agrégats de taille  $n=20$ , et avec une molécule au centre supplémentaire pour la taille  $n=21$ . On peut ainsi citer les travaux de U. Nagashima et al. [42], A. Khan [52], D.J. Wales et M.P. Hodges [53][54] et F. Lebsir et al. [55]. Expérimentalement, la preuve de l'existence de cette structure a été apportée en 1991 par S. Wei et al. [56] en produisant des agrégats mixtes eau-triméthylamine  $(H_2O)_n(TMA)_mH^+$ . Les auteurs montrèrent que lorsque l'agrégat comportait 21 molécules d'eau, il était alors associé à 10 molécules de triméthylamine, traduisant la présence de 10 liaisons hydrogènes disponibles à la surface de l'agrégat,

résultat compatible avec la forme clathrate.

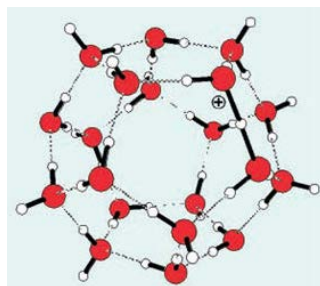


FIGURE 3.2 – Forme clathrate de l'agrégat  $H^+(H_2O)_{21}$  [57]

Une fois la question de la structure de l'agrégat tranchée, se pose la question de la localisation de la charge. J.L. Kassner et D.L. Hagen [58] furent les premiers à suggérer la présence d'un ion  $H_3O^+$  au centre de la cage. P.M. Holland et A.W. Castleman [59] proposèrent quant à eux un modèle où le proton se situait à la surface de l'agrégat. Les expériences de S. Wei et al. [56] sont en accord avec la présence d'un ion  $H_3O^+$  au centre de la cage dans le cas de l'agrégat contenant 21 molécules d'eau, et avec la présence d'un proton à la surface dans le cas de l'agrégat contenant 20 molécules d'eau. Les calculs de A. Khan [60] et de S.S. Iyengar et al. [61] indiquent quant à eux que le plus probable est que l'ion  $H_3O^+$  perde son proton en faveur des molécules d'eau présentes à la surface. A. Khan indique aussi l'existence possible d'isomères, mais que la forme clathrate reste la plus probable et qu'elle seule peut posséder un ion  $H_3O^+$  en son centre.

### 3.1.2 Structure des différents agrégats

#### 3.1.2.1 Solvation de la charge

Ces questions de structure et de solvation du proton se posent pour l'ensemble des agrégats d'eau. En particulier, sous quelle forme se trouve la charge dans l'agrégat? P. Kebarle et al. [62] furent les premiers à proposer la notation  $H^+(H_2O)_n$  plutôt que  $H_3O^+(H_2O)_n$  pour les agrégats de petite taille ( $n < 7$ ). Cette question de la forme de solvation du proton est directement reliée à l'anormale mobilité du proton en solution (cinq fois supérieure à celle de  $K^+$ , sept fois à celle de  $Na^+$  [5]). A la fin des années 1990, N. Agmon [5] proposa un mécanisme mettant en jeu les formes "Eigen"  $H_9O_4^+$  (soit  $H_3O^+$  associé à trois molécules d'eau, proposé en 1954 par M. Eigen et al. [63]) et "Zundel"  $H_5O_2^+$  (soit  $H^+$  entouré de deux molécules d'eau [64]) en se basant sur les résultats expérimentaux accumulés depuis un demi-siècle (notamment sur le fait que la mobilité du proton augmentait avec la température et donc avec la scission du nombre de liaisons hydrogènes). Ces deux structures Eigen et Zundel sont présentées sur la figure 3.3.

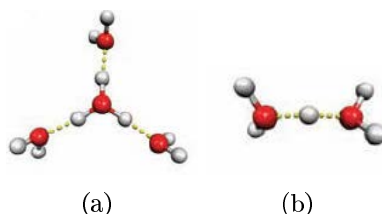


FIGURE 3.3 – (a) Forme Eigen  $H_9O_4^+$  (b) Forme Zundel  $H_5O_2^+$  [65]

U.W. Schmitt et G.A. Voth [66] effectuèrent des simulations impliquant le rôle des deux espèces dans le transport du proton. En parallèle de ces études théoriques, des mesures ont été effectuées sur

des agrégats de taille donnée afin de déterminer sous quelle forme privilégiée la charge se trouvait à l'intérieur de l'agrégat. En 2000, J.C. Jiang et al. [67] ont effectué une étude théorique et expérimentale sur des agrégats d'eau protonés composés de cinq à huit molécules d'eau. D'après leurs calculs, les formes "Eigen" et "Zundel" sont proches en énergie. Ils déterminèrent toutefois par spectroscopie infra-rouge que les agrégats  $n=6$  et  $n=7$  se présentaient sous la forme "Zundel". En 2005, J.M. Headrick et al. [65] effectuèrent des mesures similaires pour des agrégats de taille  $n=2$  à  $n=11$ . Ils observèrent également que les agrégats  $n=6$  et  $n=7$ , ainsi que  $n=8$ , possédaient une charge sous la forme "Zundel". Les agrégats  $n=9,10,11$  présentaient quant à eux préférentiellement une charge sous la forme "Eigen". Cette année (2010), G.E. Doublerly et al. [68] ont publié une étude sur les petits agrégats d'eau protonés ( $n=2-5$ ) associés à un atome d'argon. Bien que leurs simulations permettent l'existence d'isomères de configuration proche en énergie, ils n'ont observé dans leur spectre qu'un seul isomère, correspondant à la configuration prédite la plus stable. Ainsi pour  $n=2$ , la forme Zundel est observée alors que la forme Eigen est préférée pour les tailles  $n=3,4,5$ . Ce résultat pour  $n=5$  rejoint celui calculé par G. Corongiu et al. [69]. Pour résumer :

- Eigen :  $n=3,4,5,9,10,11$
- Zundel :  $n=2,6,7,8$

Ces études de solvation de la charge n'ont pas été uniquement faites sur des agrégats protonés. Ainsi, des études théoriques ont par exemple été effectuées par C. Lee et al. [70] et par D.J. Anick [71] sur les formes zwitterioniques d'agrégats d'eau neutres.

### 3.1.2.2 Structure

Différentes simulations et expériences ont aussi porté sur la structure des différents agrégats. Par exemple, pour les agrégats d'eau neutre, K.S. Kim et al. [72] ont calculé les différentes géométries pour des tailles allant de 4 à 8 molécules d'eau. I.P. Buffey et al. [73] se sont intéressés aux structures de type icosaèdre constituée de 57 et 60 molécules d'eau, O. Loboda et V. Goncharuk [74] s'intéressant à la taille  $n=260$ . S.D. Belair et al [75] ont étudié une structure cubique constituée de huit molécules d'eau et sur les conséquences provoquées par le remplacement d'une des molécules d'eau par un radical hydroxyle OH. Dans le cas d'agrégats protonés, S.J. Singer et al. [76] ont étudié l'effet de la température sur la géométrie des agrégats constitués de 8 et 16 molécules d'eau. D'après eux, à température ambiante, les agrégats ont une forme de chaîne, ne prenant une structure cyclique ou sous forme de cage qu'à basse température. Expérimentalement, C.C Wu et al. [51] ont montré que l'existence de nombre magiques à  $n=21$  et  $n=28$  était dépendante de la température. M. Miyazaki et al. [57] ont observé par spectroscopie trois structures différentes associées à trois zones de masses. Ainsi pour une taille inférieure ou égale à 10 molécules d'eau une structure sous forme de chaîne est observée. Ensuite, pour une taille inférieure à 21 molécules d'eau, les molécules s'arrangent en une structure à deux dimensions. Enfin, pour les agrégats de taille supérieure à 21 molécules d'eau (leur étude allant jusqu'à 27 molécules d'eau), une géométrie en forme de cage est mise en évidence.

## 3.2 Expériences de CID sur les agrégats d'eau protonés

Différentes expériences de dissociations induites par collision (CID) sur des agrégats d'eau protonés sélectionnés en masse ont été précédemment effectués. T.F. Magnera et al. [6] ont ainsi déterminé l'énergie libérée par la perte d'une molécule d'eau, retrouvant notamment la stabilité de  $H^+(H_2O)_{21}$ . P.B. Armentrout et al. ont mesuré les différentes sections efficaces (perte de molécules d'eau, transfert de proton...) lors de réaction entre des agrégats d'eau  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=1-4$ ) avec de l'ammoniaque deutéré  $ND_3$  [77] puis avec de l'acétonitrile  $CH_3CN$  [78]. Ils ont également étudié les réactions avec du xénon pour  $n=1-5$  [79]. Toutes ces mesures ont été effectuées à des énergies dans le centre de

masse comprises entre 50 meV et 20 eV. Les expériences que nous avons effectuées se situent à des énergies dans le centre de masse comprises entre 80 et 8000 eV. Y. Kawai et al. ont mesurés, pour des agrégats protonés composés de deux à six molécules d'eau et à des énergies comprises entre 0.05 et 2 eV dans le centre de masse, les sections efficaces d'incorporation et de dissociation lors de réaction avec l'acétone [80]. Ils ont également effectué des mesures similaires en utilisant le diméthylsulfoxyde (DMSO) à la place de l'acétone [81]. S. Tomita et al [82] ont mesuré quant à eux les sections efficaces de fragmentation pour des agrégats  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=1-100$ ) sur He et Xe à une énergie du laboratoire de 50 keV.

### 3.2.1 Description de la cible

Nous avons pour notre part effectué des expériences de CID sur différentes tailles d'agrégats à vitesse constante, la cible utilisée étant un jet d'argon.

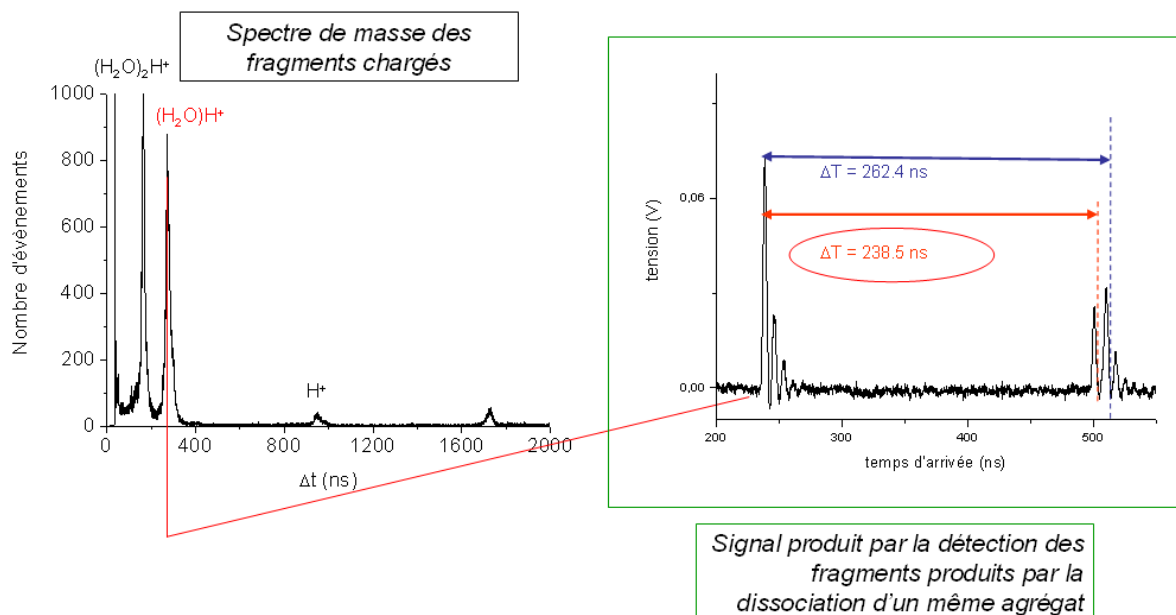
La cible consiste en un jet effusif, obtenu par la détente d'argon à travers un capillaire de diamètre intérieur inférieur à 2 mm et de longueur 5 mm. Ce capillaire est installé à l'intérieur de la chambre de collision et monté sur une table XY. La position du capillaire a été réglée en s'assurant d'intercepter la totalité de l'intensité du faisceau. Une fois l'intensité interceptée, seule la position en Y a été modifiée afin de placer le capillaire quelques mm au-dessus du passage du faisceau. Le capillaire reste ensuite fixe pour l'ensemble des expériences qui sont présentées dans ce manuscrit.

La quantité de gaz introduite dans la chambre est réglée de manière à avoir un taux de dissociation inférieur à 10% afin de s'affranchir des conditions de double collision. La pression résiduelle dans la chambre, assurée par une pompe à diffusion de débit 2000 l/s, est alors typiquement de  $4.10^{-6}$  mbar pour une valeur inférieure  $1 \times 10^{-6}$  mbar avant ajout du gaz. La pression peut varier de 25% (soit de 3 à  $5.10^{-6}$  mbar) lors de nos expériences.

### 3.2.2 Spectrométrie de masse couplée à la mesure du nombre de fragments

La collision avec une cible gazeuse, ici un atome d'argon, dans le domaine de vitesse de l'expérience, ne conduit pas à l'ionisation de l'agrégat incident. Celui-ci, excité par la collision, peut se dissocier en un fragment chargé et plusieurs fragments neutres. Le fragment chargé est accéléré, les fragments neutres ne le sont pas, mais l'énergie cinétique résultant de la dissociation fait que les fragments neutres n'arrivent pas au même instant sur le détecteur. Il y a ainsi la possibilité de mesurer le nombre de fragments associés à la détection du fragment chargé qui est analysé en masse. Il faut noter que cette information n'est pas disponible habituellement dans un spectromètre de masse.

Au chapitre 2 (cf. p.38) nous avons décrit le dispositif d'acquisition avec les deux voies fonctionnant en parallèle. Nous avons indiqué pour la voie dite "TDC-CAMAC" que le discriminateur à fraction constante utilisé pour mettre en forme les signaux pour le TDC a un temps mort de l'ordre de 35 ns. Or les différences de temps d'arrivée pour les fragments neutres issus d'un même agrégat sont supérieures ou de l'ordre de 5 ns [83]. Par contre, la deuxième voie d'acquisition dite ADC-Acquis effectue l'enregistrement de l'ensemble du signal issu du détecteur (MCP), sans temps mort à l'intérieur de la fenêtre temporelle choisie pour les événements. Cette voie d'acquisition nous permet donc de compter le nombre de fragments détectés dans chaque événement. Dans la figure 3.4, un exemple typique d'événement de dissociation de l'agrégat  $H^+(H_2O)_3$  est présenté et associé au spectre des fragments chargés correspondant au lot complet d'événements de dissociation enregistrés pour cet agrégat.



**FIGURE 3.4** – Spectre de fragmentation de  $H^+(H_2O)_3$  à 8 keV sur une cible d'Ar.

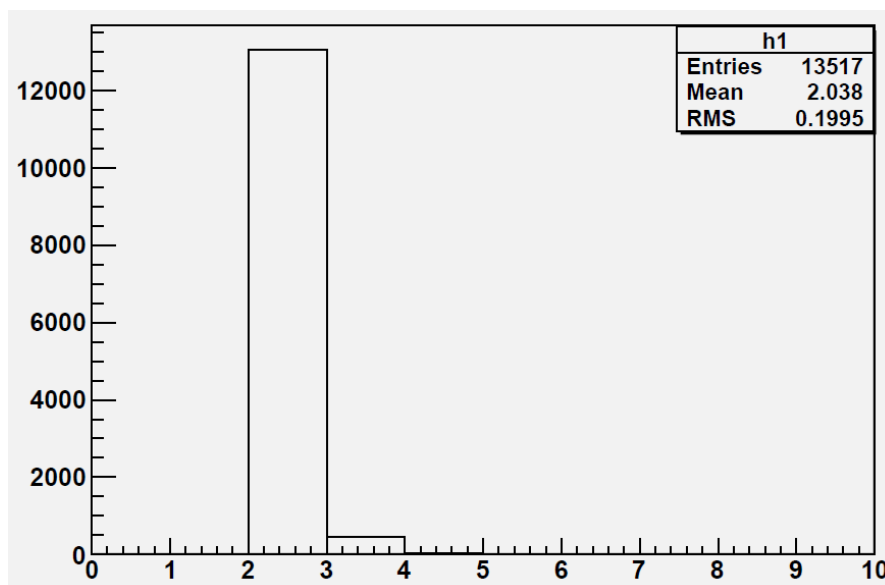
Pour cet événement de dissociation, nous observons trois signaux associés à la détection de trois fragments : le premier fragment étant chargé et les deux fragments suivants neutres.

La différence entre les temps d'arrivée du fragment chargé et du premier fragment neutre, dessinée en rouge dans la figure, permet d'associer cet événement à la détection du fragment chargé  $H^+(H_2O)$ . Le troisième signal est situé dans la fenêtre temporelle où sont attendus les fragments neutres. Pour cet événement trois fragments sont donc détectés : un fragment chargé et deux fragments neutres.

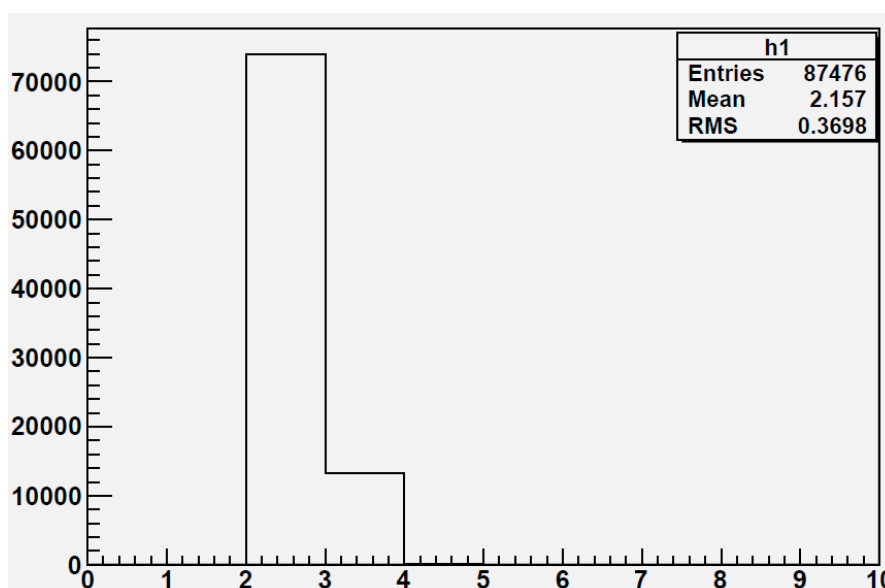
Pour chaque dissociation, le signal temporel enregistré est analysé dans l'espace de Fourier afin de réduire la contribution du bruit électronique. Le nombre d'impulsions observées dans le signal ainsi analysé est associé au nombre de fragments détectés pour le projectile considéré. Ce nombre de fragments détectés est calculé pour chaque agrégat dissocié et le résultat enregistré avec les informations disponibles sur chaque événement. Nous pouvons alors tracer la distribution des événements de dissociation en fonction du nombre de fragments détectés pour un lot d'événements de dissociation donné.

Dans les figures ci-dessous nous présentons deux exemples afin d'exposer le principe de la méthode. Pour un lot d'événement de dissociation de l'agrégat  $H^+(H_2O)_3$  (8kV-Ar) nous pouvons distinguer le lot des événements associés à la détection de l'ion  $H^+(H_2O)_2$  (différence de temps de  $163 \pm 50$  ns entre l'instant d'arrivée du premier et du second fragment) et le lot d'événements associés à la détection de l'ion  $H^+(H_2O)$  (différence de temps de  $270 \pm 50$  ns entre l'instant d'arrivée du premier et du second fragment).

Pour ces deux lots d'événements, nous pouvons tracer la distribution des événements en fonction du nombre de fragment détectés. Ces distributions sont présentées dans les figures ci-dessous.

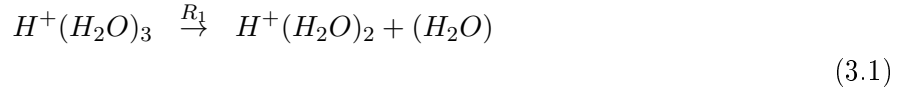


**FIGURE 3.5** – Distribution des événements de dissociation en fonction du nombre de fragments détectés pour un lot de 13517 dissociations d'agrégats  $H^+(H_2O)_3$  (8keV-Ar) associés à la détection du fragment  $H^+(H_2O)_2$



**FIGURE 3.6** – Distribution des événements de dissociation en fonction du nombre de fragments détectés pour un lot de 87283 dissociations d'agrégats  $H^+(H_2O)_3$  (8keV-Ar) associés à la détection du fragment  $H^+(H_2O)$

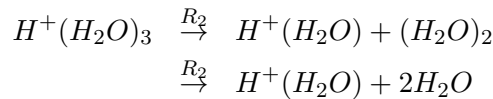
Nous observons que pour les événements associés à la détection de l'ion  $H^+(H_2O)_2$  (figure 3.5), le canal correspondant à la détection de deux fragments est largement majoritaire. Comparant la masse du fragment chargé à la masse de l'agrégat incident, la masse "manquante" correspond à celle d'une molécule d'eau. Ce canal peut être associé logiquement à la voie de dissociation principalement attendue pour ce type de collision (nous notons  $R_1$  le rapport de branchement associé à la production du fragment  $H^+(H_2O)_2$ ) :



Par contre le résultat de la figure 3.6 est beaucoup plus surprenant. En effet, ces événements sont associés à la détection du fragment chargé  $H^+(H_2O)$  et la masse " manquante " correspond à celle de deux molécules d'eau. Or, les résultats expérimentaux montrent que le canal majoritaire correspond à la détection de seulement deux fragments, le fragment chargé et un seul fragment neutre. Lors de la dissociation de  $H^+(H_2O)_3$  (8kV-Ar) avec production du fragment chargé  $H^+(H_2O)$  un seul fragment neutre est détecté dans 85% des cas et deux fragments neutres sont détectés dans 15% des cas.

On aurait pu s'attendre à observer de manière dominante, deux molécules  $H_2O$  associées à la détection du fragment  $H^+(H_2O)$ . Cette observation nous amène à poser la question de la mise en évidence de la production d'un dimère d'eau neutre associé à la détection du fragment chargé  $H^+(H_2O)$ . Cependant l'efficacité de détection doit être prise en compte. En effet, suivant l'efficacité de détection, les deux fragments neutres peuvent ne pas être détectés l'un et l'autre.

Dans cette discussion, nous prenons en compte les deux voies de dissociation suivantes (nous notons  $R_2$  le rapport de branchement associé à la production du fragment  $H^+(H_2O)$ ) :



auxquelles nous associons respectivement les rapports de branchement  $r$  et  $(1-r)$ .

Pour prendre en compte l'efficacité de détection nous noterons  $P^+$  la probabilité de détecter le fragment chargé et  $P$  celle des fragments neutres. Nous considérons dans ce calcul la même probabilité de détection pour une molécule d'eau et pour le dimère neutre.

Nous pouvons alors exprimer le nombre  $N(3)$  d'événements de dissociation associés à la détection de trois fragments en fonction de  $r$ ,  $P^+$  et  $P$  (nous notons  $I$  le nombre d'agréats incidents) :

$$N(3) = I \times R_2 \times P^+ P^2 (1 - r)$$

D'une manière analogue, nous pouvons exprimer le nombre  $N(2)$  d'événements de dissociation associés à la détection de deux fragments en fonction de  $r$ ,  $P^+$  et  $P$  :

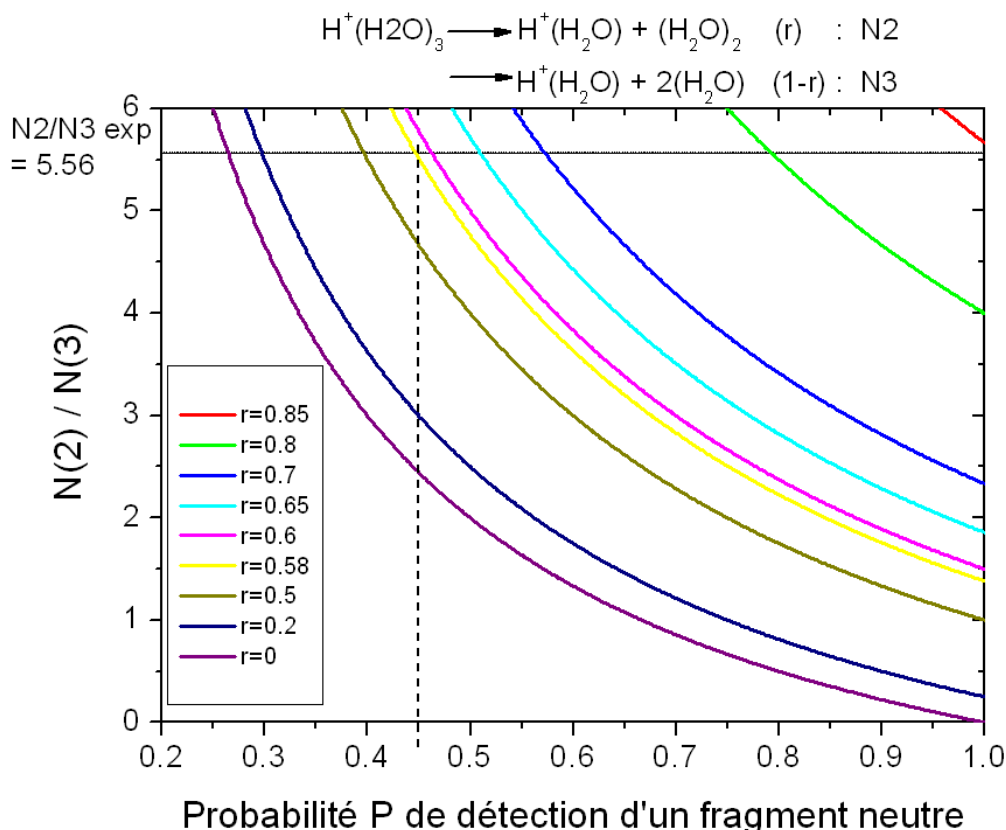
$$\begin{aligned} N(2) &= I \times R_2 \times P^+ P r + 2I \times R_2 \times P^+ P (1 - P)(1 - r) \\ N(2) &= I \times R_2 \times P^+ P [r + (1 - P)(1 - r)] \end{aligned}$$

Le premier terme correspond à la dissociation avec production du dimère neutre. Le deuxième terme correspond à la dissociation avec production de deux molécules d'eau mais seulement une des deux molécules est détectée.

Le rapport  $N(2)/N(3)$  dépend de  $P$  et de  $r$ .

$$\frac{N(2)}{N(3)} = \frac{r + 2(1 - P)(1 - r)}{P(1 - r)}$$

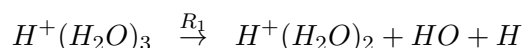
Nous pouvons alors tracer, pour différentes valeurs de  $r$ , l'évolution du rapport  $N(2)/N(3)$  en fonction de la probabilité de détection d'un fragment neutre. Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure 3.7.



**FIGURE 3.7** – Évolution, en fonction de la probabilité de détection d'un fragment neutre et pour un taux donné de non-dissociation du dimère d'eau produit lors de la dissociation de  $H^+(H_2O)_3$ , du rapport mesuré  $N(2)/N(3)$

Dans cette figure, la ligne horizontale correspond à la valeur mesurée pour le rapport  $N2/N3$ . La probabilité de détecter un fragment neutre d'après les travaux de Peko et Stephen (cf. p.69) est pour cette énergie, au minimum de l'ordre de 45%. En reportant dans la figure (ligne verticale), nous obtenons alors la valeur du rapport de branchement correspondant au rapport  $N2/N3$  mesuré, à savoir 58%. Cette valeur est donnée ici à titre indicatif pour expliciter la méthode. Il faut noter que la probabilité de détection pourra être extraite des mesures, les analyses sont actuellement en cours. Cependant la valeur de l'efficacité de détection est comprise entre 40% et 60%, et ces premiers résultats mettent donc en évidence la production du dimère neutre dans ces dissociations induites par collision.

Il faut noter que dans la figure 3.5 nous observons aussi des événements associant la détection de deux fragments à la production du fragment chargé  $H^+(H_2O)$ . Ces événements pourraient être associés à un troisième canal de dissociation :



où l'on fait intervenir la dissociation d'une molécule. Soulignons cependant que la probabilité de détection d'un atome d'hydrogène est estimée comme étant inférieure à 10% [31] et ainsi nettement inférieure à la probabilité de détection des autres fragments neutres. De plus, ces événements observés en relativement faible proportion doivent faire l'objet d'une analyse des signaux plus détaillée, comme

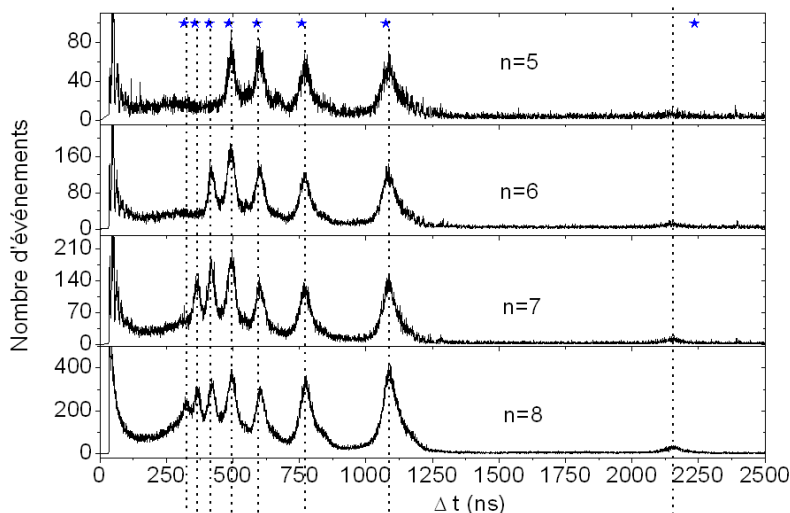


par exemple, l'étude de l'influence du seuil en amplitude utilisé pour déterminer l'existence d'un fragment dans le signal filtré.

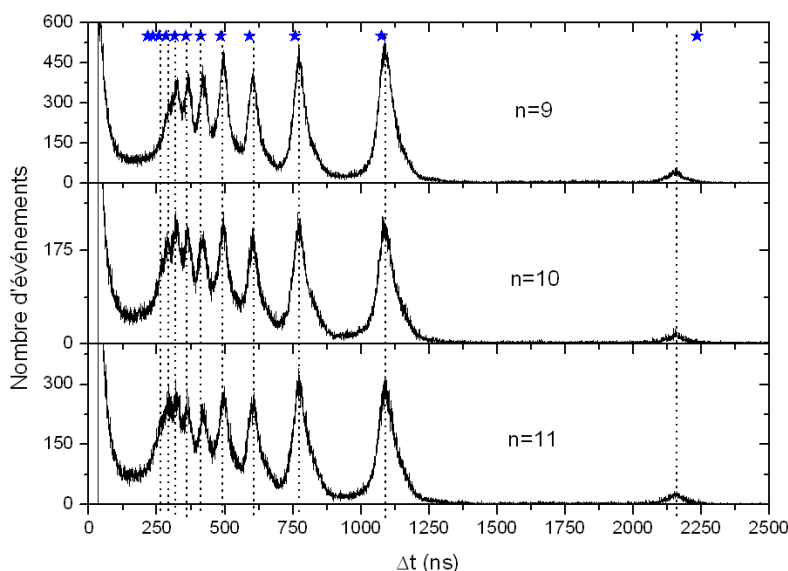
Pour conclure, nous avons montré la faisabilité de la méthode d'analyse du nombre de fragments associée à la spectrométrie de masse du fragment chargé. Sur l'exemple du trimère d'eau protoné, nous avons mis évidence deux canaux de dissociation : la dissociation en un fragment chargé et deux molécules d'eau et la dissociation avec production du dimère neutre. De manière plus générale, au-delà de cette exemple sur le trimère d'eau, l'observation de ces canaux de dissociation est une information sur la masse des fragments neutres, et ouvre des possibilités nouvelles pour déterminer les positions des molécules de solvant autour d'une molécule donnée. La possibilité d'obtenir ces informations dans le contexte d'une technique de spectrométrie de masse tandem est une avancée ouverte à une application industrielle en sciences analytiques.

### 3.2.3 Présentation des résultats de dissociation induite par collision sur les agrégats d'eau protonés

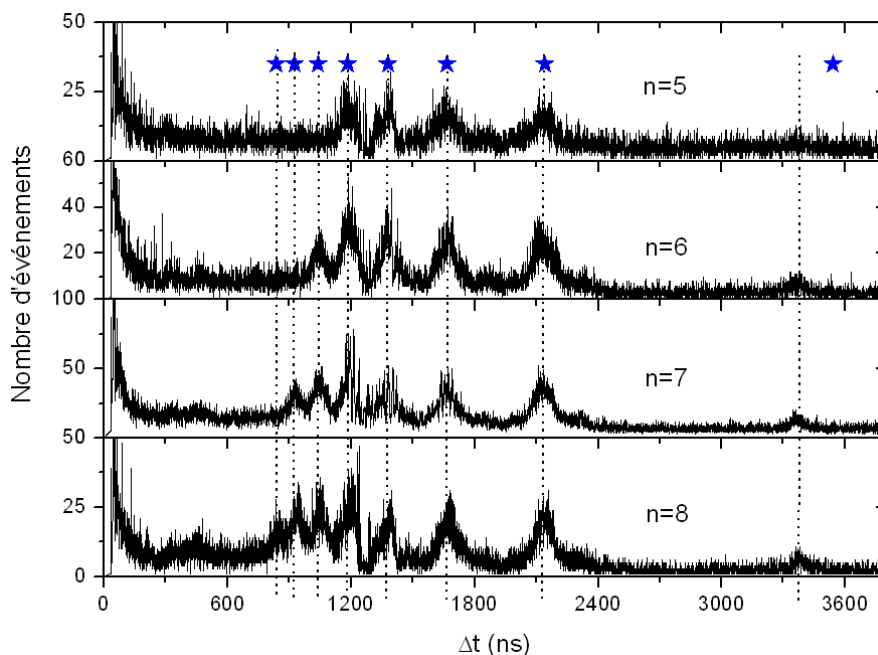
Les mesures de CID ont porté sur des agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$ ,  $n=1-5$ , à une vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ , puis pour  $n=5-11$  à une vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$ , et enfin pour  $n=5-12;15;18;21$  à une vitesse de  $59 \times 10^3 m/s$ . Les différents spectres obtenus sont présentés ci-après.



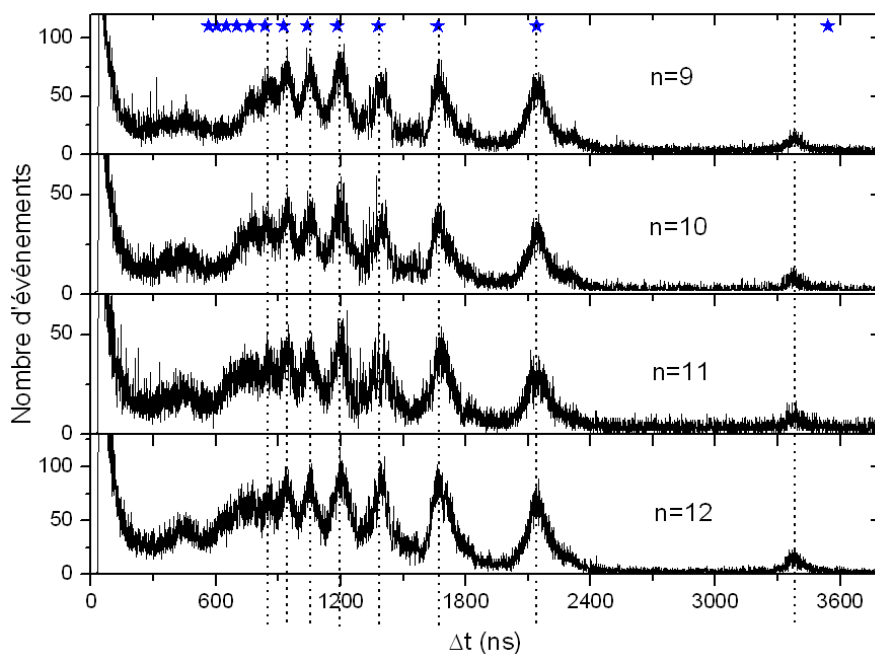
**FIGURE 3.8** – Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$   $n=5-8$ . La dissociation est induite par collision par croisement avec un jet d'argon. La collision se produit à une vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$ . Les étoiles correspondent aux différences de temps, calculées par SIMION, associées aux pertes d'une, deux, trois, ...  $n$  molécules d'eau de la part de l'agrégat incident.



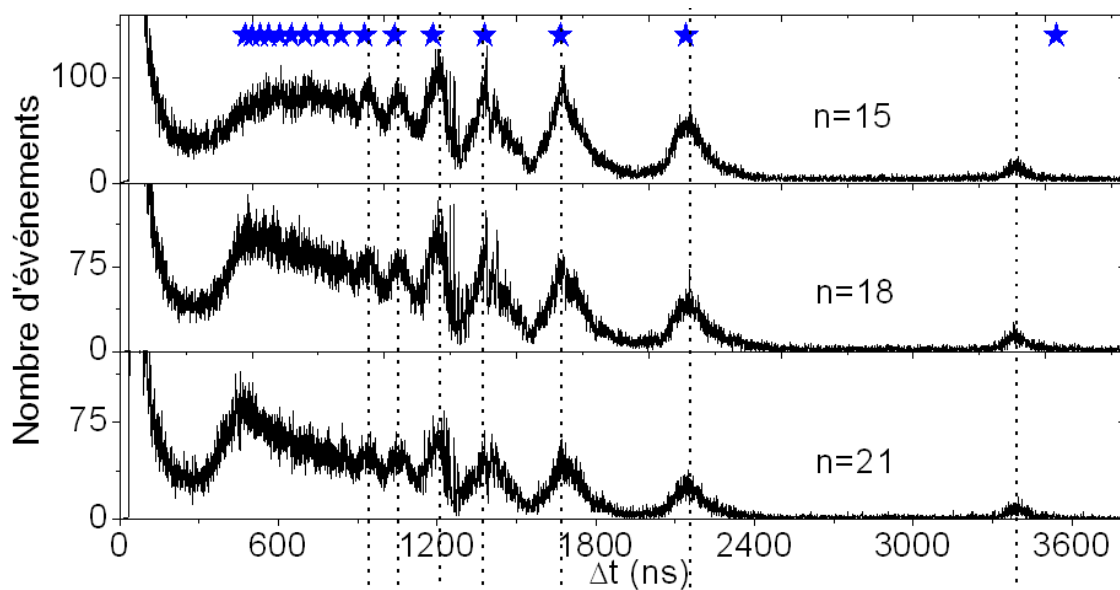
**FIGURE 3.9** – Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$ ,  $n=9-11$ . La dissociation est induite par collision par croisement avec un jet d'argon. La collision se produit à une vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$ .



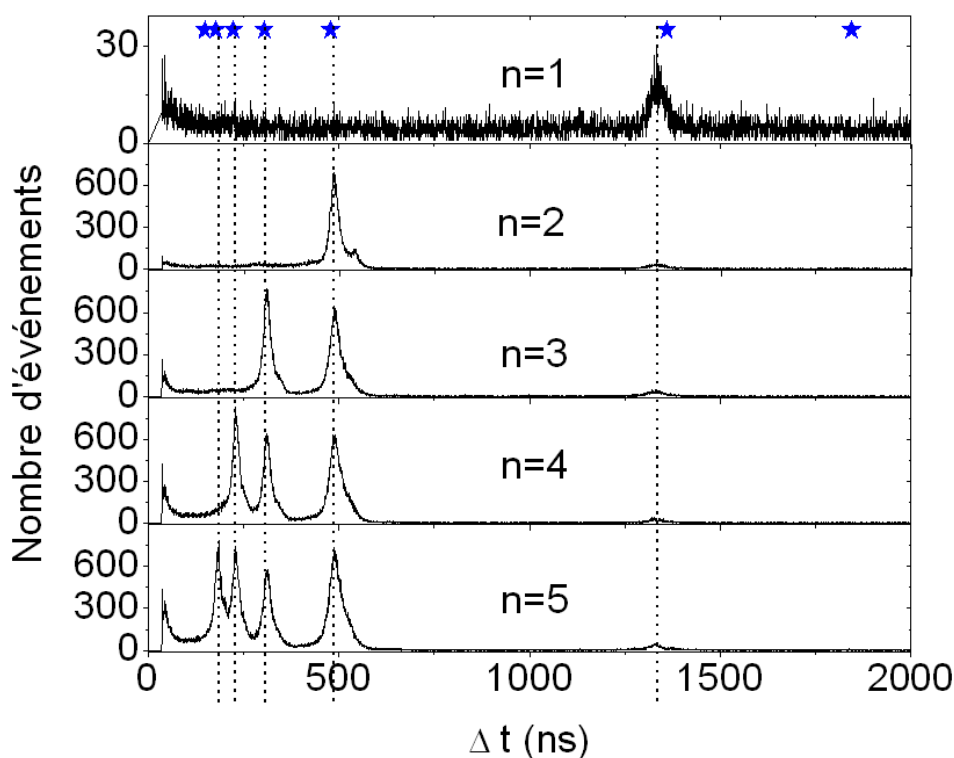
**FIGURE 3.10** – Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$ ,  $n=5-8$ . La dissociation est induite par collision par croisement avec un jet d'argon. La collision se produit à une vitesse de  $59 \times 10^3 \text{ m/s}$ .



**FIGURE 3.11** – Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$ ,  $n=9-12$ . La dissociation est induite par collision par croisement avec un jet d'argon. La collision se produit à une vitesse de  $59 \times 10^3 \text{ m/s}$ .



**FIGURE 3.12** – Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$ ,  $n=15;18;21$ . La dissociation est induite par collision par croisement avec un jet d'argon. La collision se produit à une vitesse de  $59 \times 10^3 m/s$ .



**FIGURE 3.13** – Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$   $n=1-5$ . La dissociation est induite par collision par croisement avec un jet d'argon. La collision se produit à une vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ . L'étoile la plus à droite correspond au processus de capture électronique par un agrégat incident sur un atome de la cible.

### 3.2.4 Rapport de branchement

#### 3.2.4.1 Méthode de calcul des rapports de branchement

Les spectres de dissociation obtenus lors de nos expériences nous permettent d'établir les rapports de branchement associés aux différentes voies de dissociation. Nous avons procédé de la manière suivante : pour les collisions à une vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$  pour les agrégats de taille 1 à 5, la résolution de notre temps de vol nous permet de séparer chaque pic associé à la perte d'une, deux, ...  $n$  molécules d'eau pour  $n$  allant de 1 à 5. Chaque pic est ainsi associé à la production d'un fragment chargé  $H^+(H_2O)_p$ , avec  $p = 0 \dots n - 1$ . Chaque pic est ajusté par une gaussienne dont l'intégrale correspond au nombre d'agrégats ayant suivi cette voie de dissociation. Les rapports de branchement d'un processus donné correspondent au rapport de l'intégrale de ce processus et de l'ensemble des intégrales des différents processus mesurés à l'intérieur du spectre de dissociation. Les dissociations se produisant à d'autres endroits que dans la zone d'extraction et ne permettant pas l'identification des ions produits ne sont pas prises en compte. Ces événements correspondent aux petites différences de temps ( $\Delta t < 100 ns$ ) mesurées sur les spectres de dissociations. Ainsi entre 9 et 12% des événements de fragmentation ne sont pas identifiés. Les événements correspondant à des différences de temps communes à deux processus et coïncidant avec le recouvrement de deux intégrales successives représentent moins de 3% de la valeur de l'intégrale. Les valeurs des barres d'erreur sont données par la reproductibilité des expériences (plus de 57 millions d'événements dont plus de 3 millions de dissociations pour l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$ ) et sont de 10% pour l'ensemble des voies de dissociation hormis celle concernant la formation de l'ion  $H^+$ , pour laquelle la statistique est la plus faible, et dont la valeur de barre d'erreur est de l'ordre de 50%.

En ce qui concerne les expériences effectuées sur les agrégats composés de 5 à 11 molécules d'eau à  $88 \times 10^3 m/s$  la résolution de notre temps de vol ne nous permet pas de séparer l'ensemble des voies de dissociation se produisant lors de la collision. A cette vitesse, seuls les pics associés à la production d'ion  $H^+(H_2O)_n$  avec  $n = 0$  à 7 ont été ajustés par une gaussienne. L'intégrale des événements restant est alors calculée et le dénominateur utilisé pour calculer les rapports de branchement est constitué de la somme de cette intégrale et de celle de l'ensemble des pics résolus. Pour cette vitesse également, les barres d'erreur sont données par la reproductibilité des expériences et est de 50% pour la voie de dissociation  $H^+ + (H_2O)_n$  et de 10% pour l'ensemble des autres voies de dissociation.

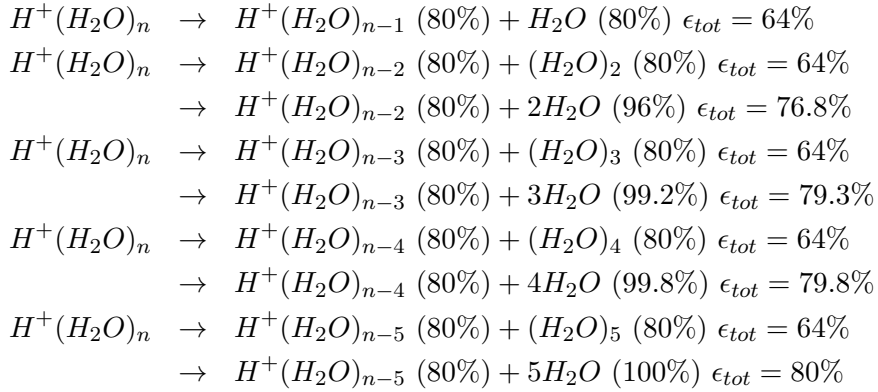
Pour les expériences concernant les agrégats  $H^+(H_2O)_n$  ( $n = 5 - 21$ ) à la vitesse de  $v = 59 \times 10^3 m/s$ , seuls les pics associés à la production de  $H^+(H_2O)_n$  avec  $n = 0 - 5$  ont été ajustés par une gaussienne. L'intégrale des événements restants est calculée et la somme de cette intégrale et celle de l'ensemble des pics résolus constitue le dénominateur utilisé pour calculer les rapports de branchement. Les barres d'erreur sont données par la reproductibilité des mesures et sont de 50% pour la voie de dissociation  $H^+ + (H_2O)_n$  et de 25% pour les autres voies.

Les rapports de branchement mesurés et présentés dans ce travail supposent, pour une vitesse incidente donnée, la même efficacité pour chaque voie de dissociation. Pour la discussion des résultats, les efficacités de détection de chaque voie de dissociation ont été estimées de la manière suivante : chaque événement est identifié par la mesure de l'ion associé et d'au moins un fragment neutre. L'efficacité de détection de la voie de dissociation est ainsi donnée par le produit de l'efficacité de détection du fragment chargé et de celle d'au moins un fragment neutre. Lorsqu'une voie de dissociation sera mentionnée, l'efficacité de chaque fragment sera indiquée entre parenthèses et l'efficacité de cette voie de dissociation sera notée  $\epsilon$ . L'ion d'énergie minimum est  $H^+$ , dont l'énergie est de 1800 eV, valeur correspondant à la tension de polarisation du détecteur. A cette énergie, d'après Peko et Stephen, l'efficacité du détecteur est d'au moins 80% (cf. p.69). Les mesures effectuées ne portaient pas sur des énergies supérieures à 1keV. Pour les applications numériques mettant en jeu des énergies supérieures à 1keV, nous prendrons une efficacité de 80%. Ainsi, pour les autres fragments chargés, l'efficacité

de détection est estimée de 80%. Le plus petit fragment neutre détecté est  $H_2O$ . Son énergie dépend de la vitesse de l'agrégat incident. Nous allons maintenant, à titre d'exemple, indiquer ces différentes efficacités lors de la dissociation des agrégats  $H^+(H_2O)_5$  à une vitesse incidente de  $130 \times 10^3 m/s$ .

A cette vitesse, l'énergie d'une molécule d'eau est de l'ordre de 1600 eV, correspondant également à une efficacité de détection de 80%. Lors de la perte de deux molécules d'eau, les molécules neutres peuvent être perdues sous la forme d'un agrégat neutre ou sous la forme de deux molécules d'eau séparées. Dans le premier cas, l'énergie du fragment neutre est de 3200 eV et correspond à une efficacité de détection de 80%. Dans le second cas, si on considère que les probabilités de détection sont indépendantes, l'efficacité de détection est de 96%. Par commodité la perte de  $n$  molécules d'eau neutres n'est considérée que selon deux processus : la perte de  $n(H_2O)$  et la perte de  $(H_2O)_n$ .

$$v = 130 \times 10^3 m/s$$

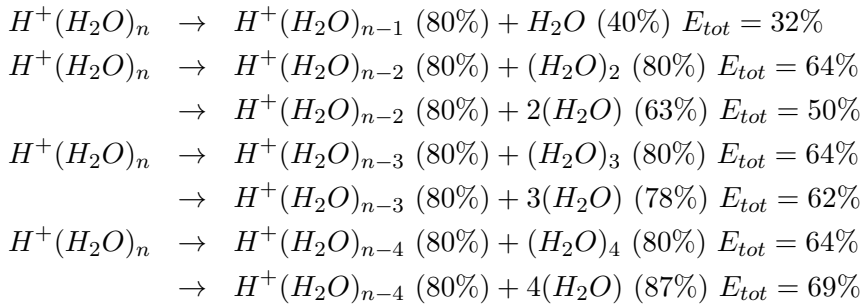


On observe que lorsque les fragments neutres arrivent séparément sur le détecteur, l'efficacité de détection de la voie de dissociation est proche de l'efficacité de détection du seul ion. Lorsque les fragments neutres arrivent sous forme d'un agrégat (ou d'une seule molécule dans le cas de la perte de  $H_2O$ ) l'efficacité est de 64% soit inférieure de 20% par rapport à celle de l'ion. D'une manière générale, plus les fragments neutres produits seront nombreux, plus l'efficacité de détection sera importante.

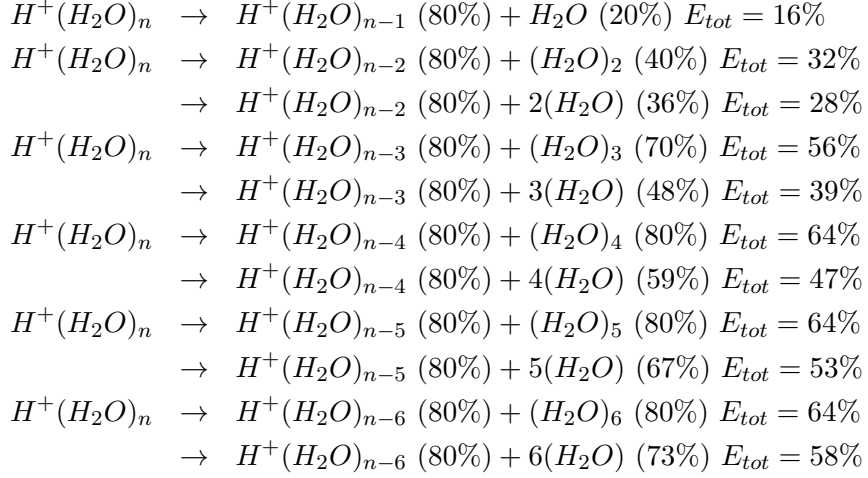
Ces valeurs d'efficacité sont données à titre d'indication et peuvent servir de facteur correctif aux différents résultats qui vont suivre. Elles ne correspondent pas obligatoirement à l'efficacité de notre système de détection mais servent de valeur de référence.

Nous indiquons également les efficacités de détection attendues lors des dissociations à  $v = 88 \times 10^3 m/s$  et  $v = 59 \times 10^3 m/s$ .

$$v = 88 \times 10^3 m/s$$

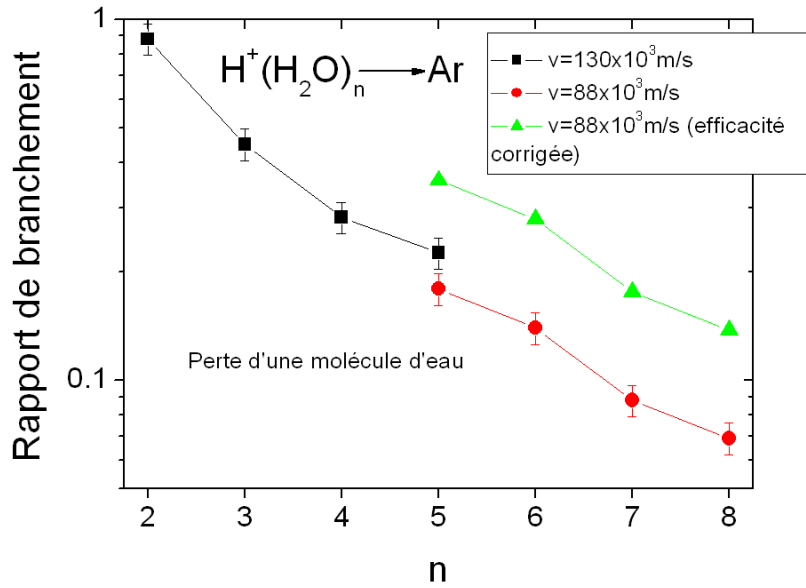


$$v = 59 \times 10^3 \text{ m/s}$$



### 3.2.4.2 Rapport de branchement de perte d'une, deux, trois et quatre molécules

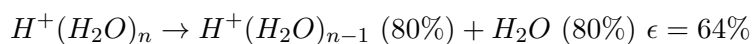
Nos mesures de dissociation induites par collision permettent de calculer les rapports de branchement de perte d'un nombre donné de molécules d'eau. Les rapports de branchement de perte d'une molécule d'eau pour les agrégats incidents  $H^+(H_2O)_n$  avec  $n=2-5$  à une vitesse de  $130 \times 10^3 \text{ m/s}$ , ainsi que pour les agrégats incidents  $H^+(H_2O)_n$  avec  $n=5-8$  à une vitesse de  $88 \times 10^3 \text{ m/s}$  sont présentés sur la figure 3.14.



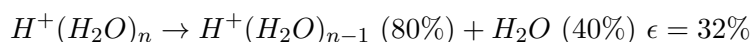
**FIGURE 3.14** – Rapport de branchement de perte d'une molécule d'eau lors de CID sur  $H^+(H_2O)_n$   $n=2-5$  à  $v = 130 \times 10^3 \text{ m/s}$  et  $n=5-8$  à  $v = 88 \times 10^3 \text{ m/s}$ . L'efficacité concernant la vitesse de  $88 \times 10^3 \text{ m/s}$  corrigée selon les valeurs déterminées à partir de Peko et Stephen [30] est également prise en compte.

Pour les agrégats  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=2-5$ ) à  $130 \times 10^3 \text{ m/s}$  comme pour les agrégats  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=5-8$ ) à  $88 \times 10^3 \text{ m/s}$ , le rapport de branchement de perte d'une molécule d'eau décroît lorsque la taille

de l'agrégat incident augmente. On observe également que pour l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$ , le rapport de branchement de perte d'une molécule d'eau change légèrement avec la vitesse incidente : il diminue lorsque la vitesse incidente diminue. Afin d'estimer si cette variation peut être due à une variation d'efficacité de détection, nous pouvons comparer l'efficacité attendue pour la détection de cette voie de dissociation pour les deux vitesses considérées. Dans le cas de la vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ , l'efficacité  $\epsilon$  attendue est la suivante :

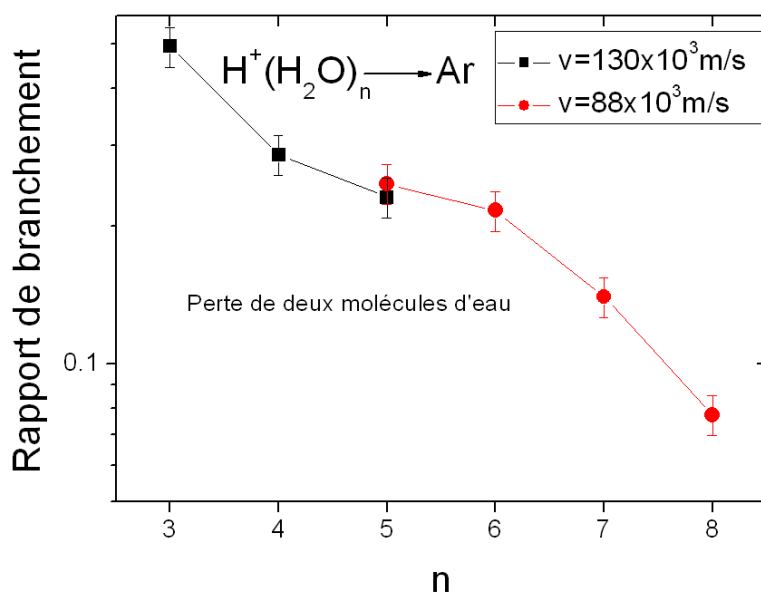


Dans le cas de la vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$ , l'efficacité de détection attendue  $\epsilon$  est :



On observe que, comparée à l'efficacité de détection dans le cas de la vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ , l'efficacité est deux fois plus faible quand la vitesse incidente est de  $88 \times 10^3 m/s$ . Pour cette vitesse, les rapports de branchement de perte d'une molécule d'eau devraient donc, au maximum, être multiplié d'un facteur deux afin d'être comparés à la vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ . Cette correction est présente sur la figure 3.14. Dans le cas de la correction, on observe que le rapport de branchement de perte d'une molécule d'eau de l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$  augmente lorsque la vitesse diminue. Il est important pour comparer des résultats obtenus à des vitesses différentes, de quantifier l'efficacité du système de détection. Ce travail est en cours de réalisation.

Les rapports de branchement de perte de deux molécules d'eau pour les agrégats incidents  $H^+(H_2O)_n$  avec  $n=3-5$  à une vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ , ainsi que pour les agrégats incidents  $H^+(H_2O)_n$  avec  $n=5-8$  à une vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$  sont présentés sur la figure 3.15.

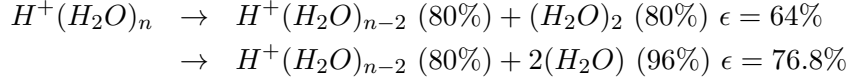


**FIGURE 3.15** – Rapport de branchement de perte de deux molécules d'eau lors de CID sur  $H^+(H_2O)_n$   $n=3-5$  à  $v = 130 \times 10^3 m/s$  et  $n=5-8$  à  $v = 88 \times 10^3 m/s$ .

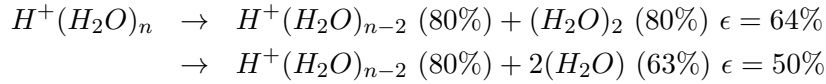
Pour les agrégats  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=3-5$ ) à  $130 \times 10^3 m/s$  comme pour les agrégats  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=5-8$ ) à  $88 \times 10^3 m/s$ , la perte de deux molécules décroît lorsque la taille de l'agrégat incident augmente.



On observe également que pour l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$ , les rapports de branchement de perte de deux molécules d'eau mesurés pour les deux vitesses incidentes sont quasiment identiques. Toutefois, comme dans le cas de la perte d'une molécule d'eau, la variation d'efficacité de détection lorsque la vitesse incidente diminue doit être prise en compte. Dans le cas de la vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ , l'efficacité  $\epsilon$  attendue est la suivante :

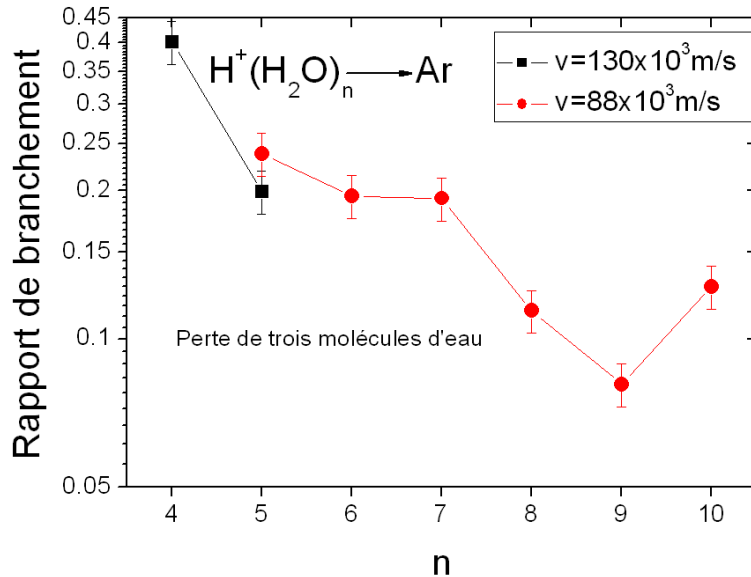


Dans le cas de la vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$ , l'efficacité de détection attendue  $\epsilon$  est :



Pour les deux vitesses considérées, on observe que l'efficacité de détection est identique lorsque les molécules d'eau arrivent simultanément sur le détecteur sous la forme d'un dimère neutre. Lorsque les deux molécules d'eau issues de la dissociation arrivent séparément sur le détecteur, l'efficacité de détection pour la vitesse  $88 \times 10^3 m/s$  est inférieure de 35% à celle attendue pour la vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ . Si, lors de la perte de deux molécules d'eau, les probabilités de former le dimère ou deux molécules d'eau séparés sont équivalentes, la correction d'efficacité à apporter aux résultats obtenus pour la vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$  n'est plus, au maximum, que de 15%.

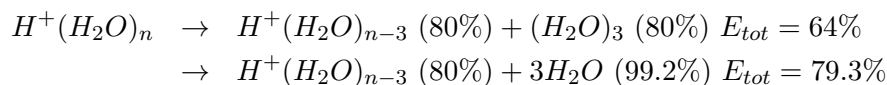
Les rapports de branchement de perte de trois molécules d'eau pour les agrégats incidents  $H^+(H_2O)_n$  avec  $n=4-5$  à une vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ , ainsi que pour les agrégats incidents  $H^+(H_2O)_n$  avec  $n=5-10$  à une vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$  sont présentés sur la figure 3.16.



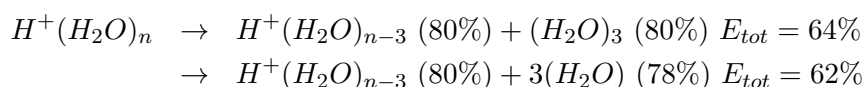
**FIGURE 3.16** – Rapport de branchement de perte de trois molécules d'eau lors de CID sur  $H^+(H_2O)_n$   $n=4-5$  à  $v = 130 \times 10^3 m/s$  et  $n=5-10$  à  $v = 88 \times 10^3 m/s$ .

Si on excepte les points pour  $n=7$  et  $n=10$ , le rapport de branchement de perte de trois molécules d'eau décroît lorsque la taille de l'agrégat incident augmente.

Dans le cas de la vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ , l'efficacité  $\epsilon$  attendue est la suivante :

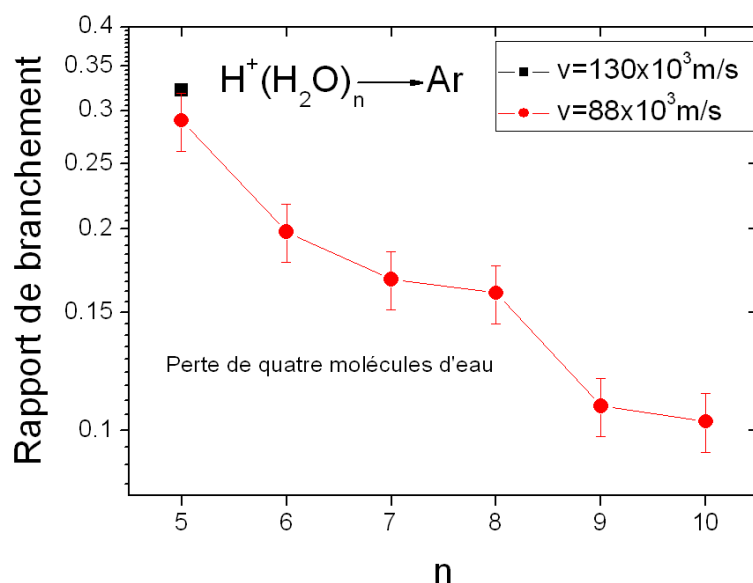


Dans le cas de la vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$ , l'efficacité de détection attendue  $\epsilon$  est :



Comme lors de la perte de deux molécules d'eau, si les molécules d'eau neutres arrivent sous la forme d'un agrégat, l'efficacité de détection est identique pour les deux vitesses. En revanche, si les molécules parviennent séparément sur le détecteur, l'efficacité associée à la vitesse incidente de  $88 \times 10^3 m/s$  est inférieure de 22% à celle associée à la vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ .

Les rapports de branchement de perte de quatre molécules d'eau pour l'agrégat incident  $H^+(H_2O)_5$  à une vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ , ainsi que pour les agrégats incidents  $H^+(H_2O)_n$  avec  $n=5-10$  à une vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$  sont présentés sur la figure 3.17.



**FIGURE 3.17** – Rapport de branchement de perte de trois molécules d'eau lors de CID sur  $H^+(H_2O)_n$   $n=4-5$  à  $v = 130 \times 10^3 m/s$  et  $n=5-10$  à  $v = 88 \times 10^3 m/s$ .

Comme dans le cas de perte d'une, deux et trois molécules d'eau, le rapport de branchement de perte de quatre molécules d'eau décroît lorsque la taille de l'agrégat incident augmente.

Un point singulier apparaît dans chacune des courbes de perte de deux, trois et quatre molécules d'eau. Ces points correspondent au rapport de branchement associé à  $H^+(H_2O)_4$  (correspondant au point  $n=6$  pour la perte de deux molécules d'eau,  $n=7$  pour la perte de trois molécules d'eau et  $n=8$  pour la perte de quatre molécules d'eau). Ce comportement indique la stabilité particulière de cet ion.

### 3.2.4.3 Rapport de branchement de production de fragments chargés

Les rapports de branchement des ions issus de la dissociation, à une vitesse de  $130 \times 10^3 \text{ m/s}$ , des agrégats  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=2$  à  $5$ ) sur une cible d'argon sont présentés sur la figure 3.18. A cette vitesse, nous avons vu que l'efficacité extrapolée d'après les mesures de Peko et Stephen était quasiment identique pour chaque voie de dissociation : 64% lors de la perte d'une molécule d'eau ou de plusieurs molécules d'eau sous forme d'un agrégat, et proche de 80% lorsque les molécules d'eau neutres arrivent séparément sur le détecteur. La même efficacité est considérée pour tous les rapports de branchement.

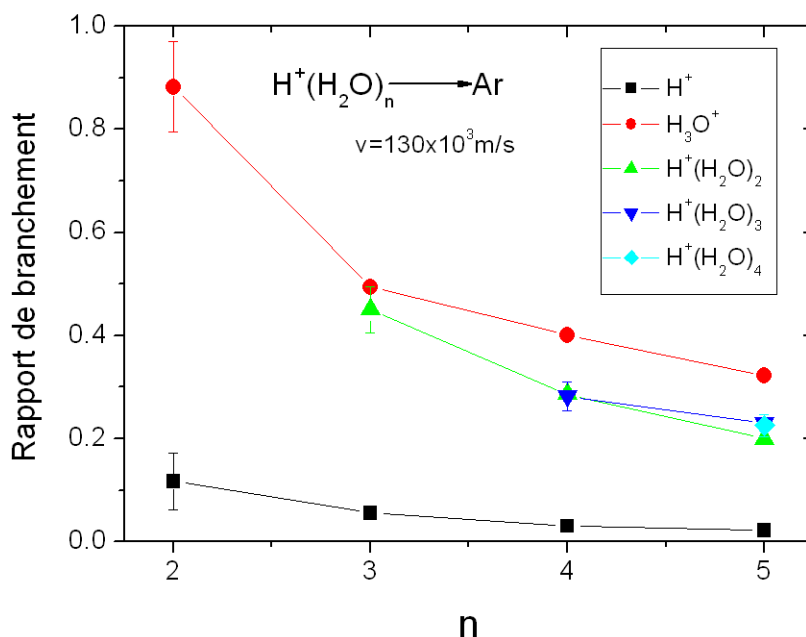


FIGURE 3.18 – Rapport de branchement de production des différents fragments chargés issus de  $H^+(H_2O)_n$   $n=1-5$ .  $v = 130 \times 10^3 \text{ m/s}$

Pour l'ensemble des agrégats ( $n=2$  à  $5$ ), l'ion le plus probablement issu de la dissociation est  $H_3O^+$  et le moins probable est  $H^+$ . Ces résultats pourraient être interprétés de la manière suivante : l'agrégat chargé le plus stable est de forme Eigen ( $H_3O^+$  étant au centre de l'Eigen complet  $H_3O^+(H_2O)_3$ ), cette forme étant notamment plus stable que la forme Zundel  $H^+(H_2O)_2$ . Ensuite,  $H^+$  est la forme ionisée la moins produite ce qui traduit une liaison relativement forte entre lui et une molécule d'eau (ce qui est cohérent avec le fait de détecter  $H_3O^+$  en priorité). De plus, le rapport de branchement de  $H^+$  décroît plus rapidement, en fonction de la taille de l'agrégat incident, que celui de  $H_3O^+$  (cf. figure 3.19). Ce résultat pourrait s'interpréter de la manière suivante : lors de la dissociation de l'agrégat incident,  $H^+$  est plus probablement solvate par plus d'une molécule d'eau et non présent en bout de chaîne lorsque le nombre de molécules d'eau présentes dans l'agrégat augmente. En effet, si on considère que le fragment  $H^+$  détecté est le fragment initialement présent dans l'agrégat au moment de la collision, il y a quatre fois plus de possibilités de former un ion  $H_3O^+$  que de possibilités de former  $H^+$ , si  $H^+$  est solvate par quatre molécules d'eau dans l'agrégat incident. Si  $H^+$  est en bout de chaîne dans l'agrégat incident il n'y a qu'une seule manière de former  $H^+$  et une seule également de former  $H_3O^+$ .

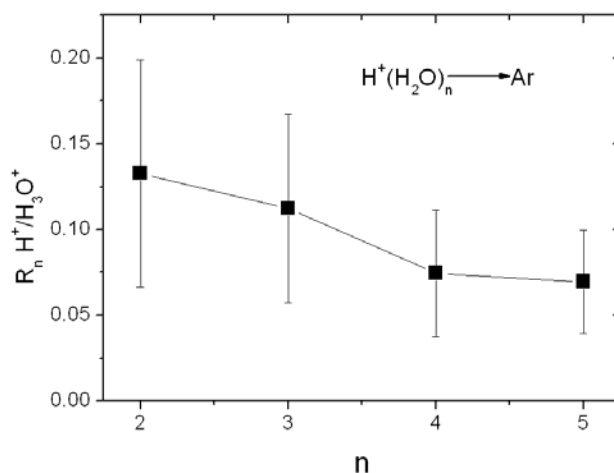


FIGURE 3.19 – Rapport entre les rapports de branchement de production de  $H^+$  et  $H_3O^+$  issus de  $H^+(H_2O)_n$   $n=1-5$ ,  $v = 130 \times 10^3 m/s$

Dans le cas de la vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$ , nous avons vu qu'à partir de la perte de trois molécules d'eau, l'efficacité attendue de chaque voie de dissociation était quasiment identique. La valeur d'efficacité n'entre donc pas en compte dans les variations des rapports de branchement associés (ceux de  $H^+$ ,  $H_3O^+$  et  $H^+(H_2O)_2$ ) pour l'ensemble des agrégats  $H^+(H_2O)_n$  avec  $n=5-11$ , et pour l'ensemble des rapports de branchements associés aux agrégats  $H^+(H_2O)_n$  avec  $n=8-11$ . Pour l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$  l'efficacité de détection de  $H^+(H_2O)_4$  serait inférieure de 50% à l'efficacité maximale, et celle de  $H^+(H_2O)_3$  serait inférieure de 28%.

Les rapports de branchement des ions  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=0-4$ ) sont présentés sur la figure 3.20(a) dans le cas d'une collision à  $88 \times 10^3 m/s$  et sur la figure 3.20(b) pour une vitesse de  $59 \times 10^3 m/s$  et considèrent la même efficacité de détection pour chacune des voies de dissociation.

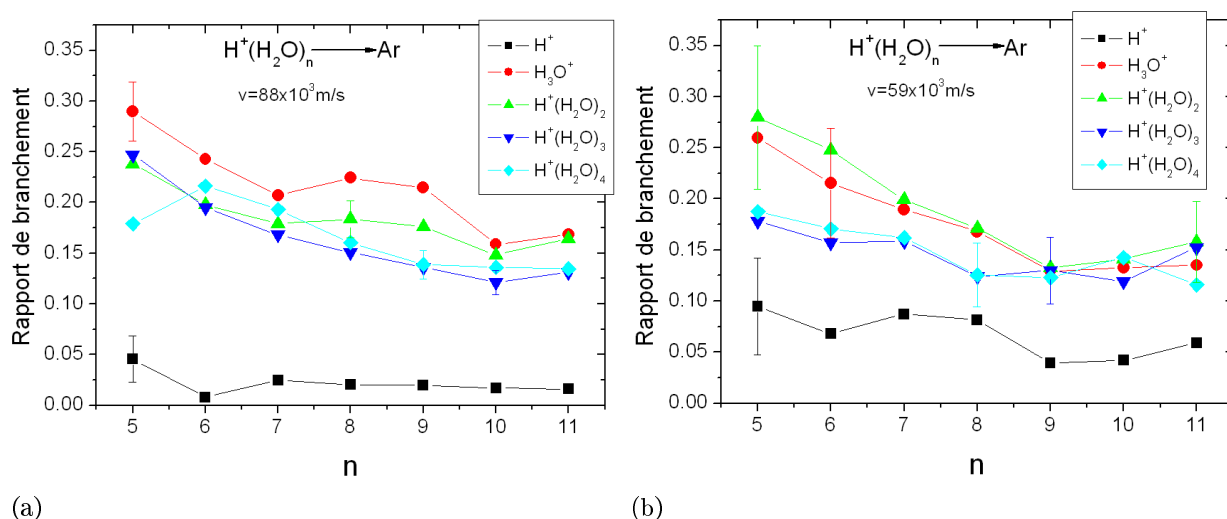


FIGURE 3.20 – Rapport de branchement de production des différents fragments ioniques issus de  $H^+(H_2O)_n$   $n=5-11$ . (a) :  $v = 88 \times 10^3 m/s$  (b) :  $v = 59 \times 10^3 m/s$

Dans le cas de la collision à  $88 \times 10^3 m/s$ , l'ion le plus favorablement formé pour l'ensemble des agrégats est  $H_3O^+$ , comme dans le cas des petits agrégats à  $130 \times 10^3 m/s$ . Lorsque la vitesse est de  $59 \times 10^3 m/s$ , il s'agit de  $H^+(H_2O)_2$ . Pour les deux vitesses considérées, la variation d'efficacité de

détection des différentes voies de dissociation n'intervient que pour les pertes d'une et deux molécules d'eau qui sont sous-estimées par rapport aux autres voies. Cette variation d'efficacité n'intervient que pour les agrégats  $n=5$  et  $n=6$ .

Les conditions de formation des agrégats (pression totale, pression partielle d'eau, pression résiduelle, énergie des électrons) sont identiques dans les deux séries de collision et on peut raisonnablement estimer que les différents isomères de l'agrégat soumis à la collision sont identiques dans les deux cas. Seule la vitesse change et nous pouvons ainsi dire que, pour un agrégat de taille donnée, les rapports de branchement d'un ion donné varient en fonction de la vitesse de la collision.

Nous présentons sur les figures suivantes l'effet de la vitesse incidente sur le rapport de branchement de  $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H^+(H_2O)_2$ ,  $H^+(H_2O)_3$ ,  $H^+(H_2O)_4$  et  $H^+(H_2O)_5$  (cf. figure 3.21).

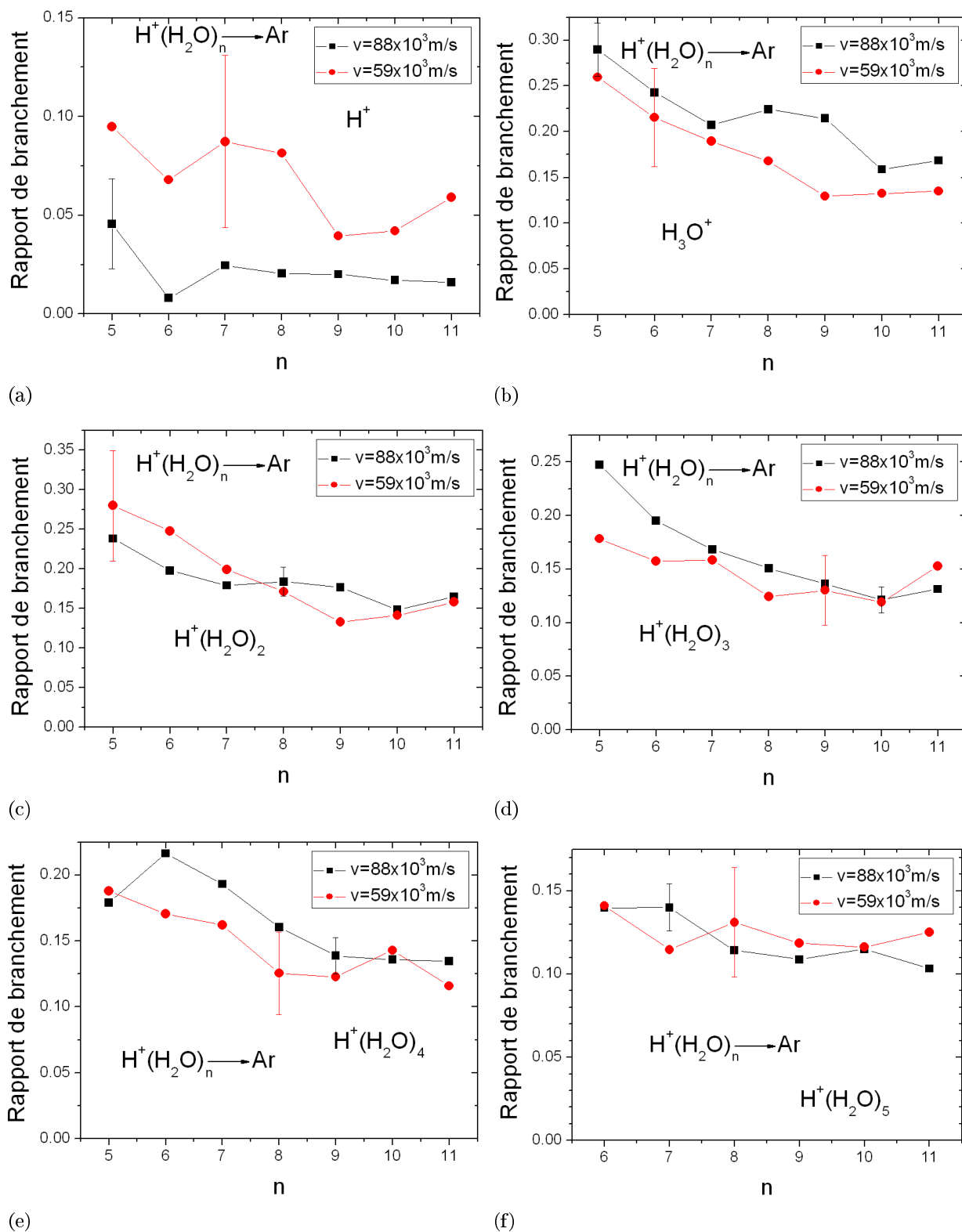
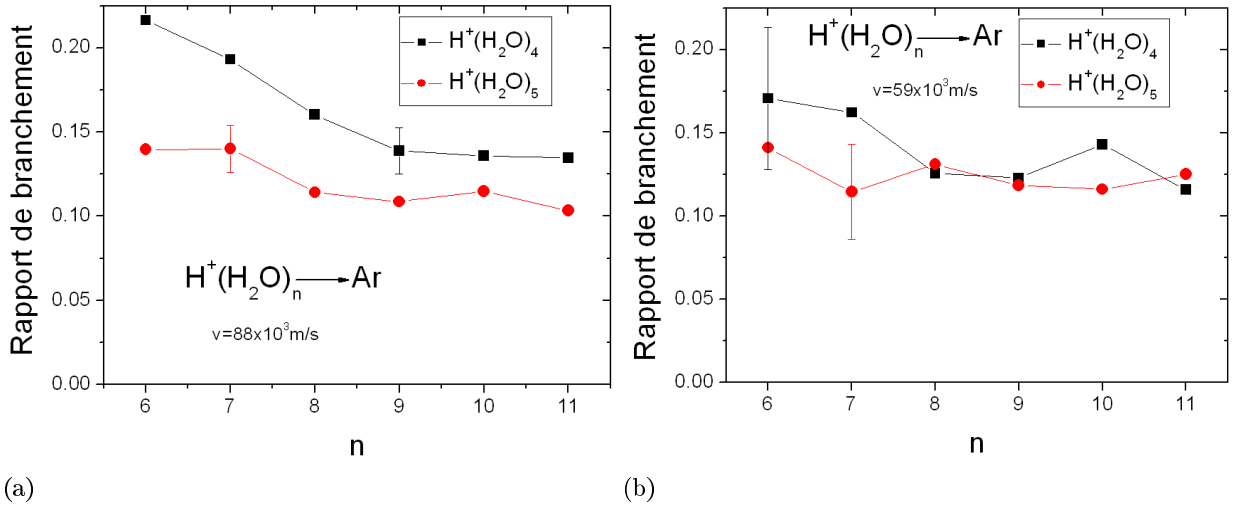


FIGURE 3.21 – Rapport de branchement de production des différents ions issus de  $H^+(H_2O)_n$   $n=5-11$ . (a) :  $H^+$  (b) :  $H_3O^+$  (c) :  $H^+(H_2O)_2$  (d) :  $H^+(H_2O)_3$  (e) :  $H^+(H_2O)_4$  (f) :  $H^+(H_2O)_5$

Pour l'ensemble des agrégats incidents  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=5-11$ ), le rapport de branchement de  $H^+$  augmente lorsque la vitesse incidente diminue. Cette augmentation est encore plus significative si nous prenons en compte l'efficacité de détection (inférieure lorsque la vitesse incidente est plus basse) sur la base des travaux de Peko et Stephen [30][31]. Le comportement inverse est observé pour  $H_3O^+$ . On observe en effet que le rapport de branchement de production de  $H_3O^+$  décroît en fonction de la vitesse de l'agrégat incident. Pour les autres ions formés, l'un ou l'autre de ces comportements n'est pas observé : les rapports de branchement dépendent à la fois de la vitesse incidente et de la taille. Ainsi pour  $H^+(H_2O)_2$ , ce rapport augmente lorsque la vitesse diminue (même comportement que  $H^+$ ) pour les tailles  $n=5,6,7$  et diminue avec la vitesse (même comportement que pour  $H_3O^+$ ) pour les tailles  $n=8,9,10$  et 11. Le rapport de branchement de  $H^+(H_2O)_3$  augmente lorsque la vitesse diminue pour  $n=5,6,7,8,9,10$  et diminue pour  $n=11$ . Celui de  $H^+(H_2O)_4$  diminue avec la vitesse pour  $n=6,7,8,9,11$  et augmente pour  $n=5$  et 10. Enfin, le rapport de branchement de  $H^+(H_2O)_5$  diminue avec la vitesse pour  $n=7$  et augmente pour  $n=5,6,8,9,10$  et 11.

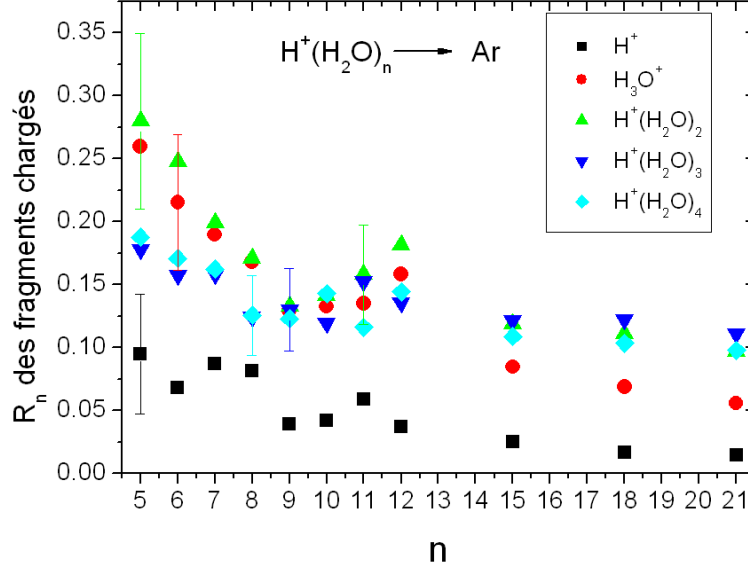
Les récents résultats de L. Adoui et al. [84] menaient à la conclusion d'une plus grande stabilité de la forme Eigen, notamment comparativement à la production de  $H^+(H_2O)_5$ . Nous comparons sur la figure 3.22 les rapports de branchement de ces deux ions pour différentes tailles d'agrégats incidents (6-12;15;18;21) et pour une même vitesse incidente.



**FIGURE 3.22** – Rapport de branchement de production de  $H^+(H_2O)_4$  et  $H^+(H_2O)_5$  issus de  $H^+(H_2O)_n$ . (a) :  $n=6-11$   $v = 88 \times 10^3 \text{ m/s}$  (b) :  $n=6-11$   $v = 59 \times 10^3 \text{ m/s}$

Ainsi, si effectivement le rapport de branchement de  $H^+(H_2O)_4$  est systématiquement supérieur à celui de  $H^+(H_2O)_5$  pour les collisions à  $88 \times 10^3 \text{ m/s}$  (cf. figure 3.22(a)), ce comportement n'est pas observé pour toutes les tailles pour une vitesse de  $59 \times 10^3 \text{ m/s}$  (cf. figure 3.22(b)). A cette vitesse, les rapports de branchement de  $H^+(H_2O)_4$  et  $H^+(H_2O)_5$  sont identiques pour les agrégats  $n=7, 8$  et 10.

Les spectres de CID mesurés comprennent aussi des agrégats uniquement mesurés à la vitesse de  $59 \times 10^3 \text{ m/s}$ . Les rapports de branchement des ions  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=0-4$ ) pour les agrégats incidents  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=5-12;15;18;21$ ) sont présentés sur la figure 3.23.



**FIGURE 3.23** – Rapport de branchement de production des différents fragments ioniques issus de  $H^+(H_2O)_n$   $n=5-12;15;18;21$ .  $v = 59 \times 10^3 m/s$

On observe, pour les agrégats  $n=5-9$ , une décroissance de chacun des rapports de branchement mesurés. Pour chacun de ces agrégats le fragment chargé le plus probablement formé est  $H^+(H_2O)_2$ .

Ce fragment est également le plus probablement formé pour  $n=10-12$ . Nous observons cependant pour ces agrégats une augmentation de ce rapport de branchement.

Pour les agrégats de taille supérieure ( $n=15,18,21$ ), les rapports de branchement des ions  $H^+(H_2O)_2$ ,  $H^+(H_2O)_3$  et  $H^+(H_2O)_4$  sont pratiquement égaux. De même, le rapport de branchement de  $H_3O^+$  est pratiquement identique pour les trois tailles considérées. Le même comportement est observé pour  $H^+$ .

Ces résultats pourraient être expliqués par une solvation identique de la charge dans chaque série d'agrégats ( $n=5-9$ ,  $n=10-12$ ,  $n=15,18,21$ ) au moment de la dissociation.

### 3.2.5 Taux de dissociation

Chaque série de mesure est précédée par la mesure du spectre de temps de vol obtenu avec un faisceau d'agrégats incidents  $H^+(H_2O)_5$  à une énergie de 8keV (soit une vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ ) sans jet gazeux, puis avec un jet d'argon dans des conditions de simple collision. Cette condition est vérifiée pour un taux de dissocié inférieur à 10% et correspond à une pression dans la chambre de collision de l'ordre de quelques  $10^{-6} mbar$ . Ensuite, nous procédons à la mesure du spectre de temps de vol pour différents agrégats  $H^+(H_2O)_n$  sans modifier le jet gazeux. Les mesures obtenues pour l'agrégat incident  $H^+(H_2O)_5$  servent ainsi de référence pour l'ensemble des mesures.

Chaque spectre de temps de vol est obtenu pour un nombre mesuré d'agrégats incidents. Ainsi si on appelle  $N_{n,inc}$  le nombre d'agrégats  $n$  incidents mesurés et  $N_{n,diss}$  le nombre d'événements de dissociation mesuré, et si on considère une même efficacité de détection pour chaque voie de dissociation, on peut extraire le taux de dissociation relatif  $\sigma_{n,d}$  de la manière suivante :

$$\sigma_{n,d} = \frac{N_{n,diss}/N_{n,inc}}{N_{5,diss}/N_{5,inc}}$$

Les événements de bruits (déterminés lors de la mesure du spectre de temps de vol de l'agrégat  $H^+(H_2O)_5$  sans cible gazeuse) sont de l'ordre de 1%. Cette participation est négligeable devant la

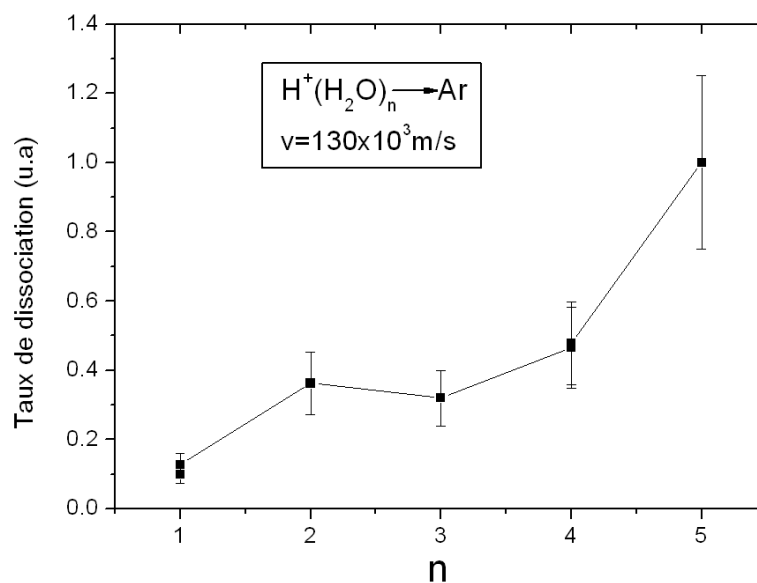


précision de la mesure de pression résiduelle qui, comme indiquée au chapitre 2, peut varier de 25%. Le nombre d'incident est compris entre 1.5 et 8 millions. Le nombre de fragmentations varie entre 40000 et 400000. Certaines mesures de section efficace ont été réalisées plusieurs fois. Les barres d'erreur tiennent alors compte de la reproductibilité de la mesure.

Les taux de dissociation relatifs des agrégats  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=1-5$ ) à une vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$  sont présentés sur la figure 3.24.

Le nombre total d'événements de dissociation est constitué de la somme des événements de chaque voie de dissociation.

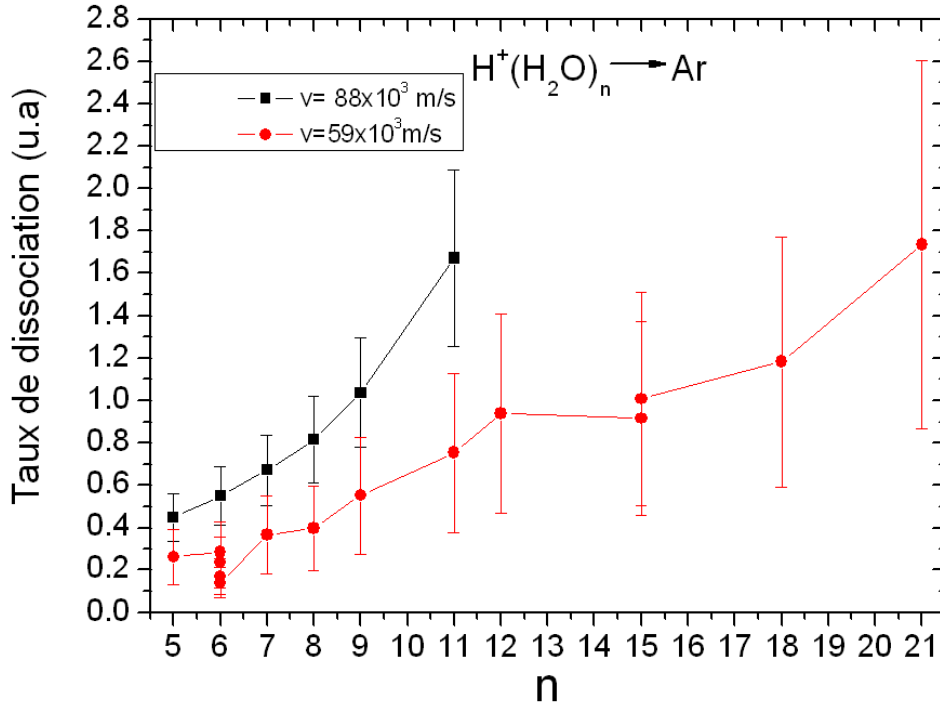
Les variations entre les taux de dissociation relatifs mesurés (de l'ordre de 20% pour  $n=1$  et de 5% pour  $n=4$ ) sont de l'ordre de la variation de la pression pour  $n=1$  et bien inférieures pour  $n=4$ . Seule la variation de pression est ici prise en compte dans les barres d'erreur.



**FIGURE 3.24** – Taux de dissociation relatif des agrégats  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=1-5$ ) sur une cible d'Ar à  $v = 130 \times 10^3 m/s$

La variation du taux de dissociation n'est pas linéaire. On observe notamment une légère diminution de ce taux entre  $n=2$  et  $n=3$ . Ce comportement a également été observé par Y. Kawai et al. [80]. Si on prend en compte l'efficacité de détection, ce comportement doit être accentué, l'efficacité de détection de la dissociation de  $H^+(H_2O)_3$  étant supérieure à celle de  $H^+(H_2O)_2$ , une voie de dissociation supplémentaire mettant en jeu trois molécules d'eau neutre étant présente. Ceci suggère que le dimère protoné est moins stable que le trimère protoné. Il y a ensuite un facteur deux de variation entre le taux de dissociation de l'agrégat  $n=4$  et celle de l'agrégat  $n=5$ , suggérant la stabilité de l'agrégat  $H^+(H_2O)_4$  (forme Eigen).

Les taux de dissociation relatifs concernant les agrégats  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=5-11$ ) sur une cible d'Ar à une vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$  et  $59 \times 10^3 m/s$  et  $n=12;15;18-21$  à une vitesse de  $59 \times 10^3 m/s$  sont présentés sur la figure 3.25.



**FIGURE 3.25** – Taux de dissociation relatif de dissociation des agrégats  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=5-9;11$ ) sur une cible d'Ar à  $v = 88 \times 10^3 m/s$  et  $v = 59 \times 10^3 m/s$ , et  $n=12;15;18;21$  à  $v = 59 \times 10^3 m/s$

Les barres d'erreur tiennent compte de la reproductibilité des mesures. Si les variations sont inférieures aux variations de pression pour les vitesses à  $88 \times 10^3 m/s$ , elles atteignent 50% pour l'agrégat  $n=6$  à  $59 \times 10^3 m/s$ . C'est alors cette valeur qui est retenue pour cette ligne.

On observe, pour les deux vitesses, une augmentation de la section efficace en fonction de la taille de l'agrégat incident. Ainsi, pour une vitesse donnée, l'évolution de la section efficace en fonction de la taille est quasiment linéaire, contrairement aux agrégats  $n=1-5$ . Aucune taille ne semble présenter un arrangement plus stable qu'une autre. En particulier aucun changement de structure n'est mis en évidence autour de la taille  $n=10$ . A cette taille on aurait pu s'attendre à une rupture due au passage de la forme de chaîne à la forme d'arrangement à deux dimensions. Ces résultats vont ainsi dans le sens où l'ensemble des agrégats observés est sous forme de chaîne, ce qui indiquerait que leur température est élevée [76].

En ce qui concerne la forme clathrate attendue à partir de 20 molécules d'eau [57], ces seuls résultats ne peuvent permettre de mettre sa présence en évidence. Il y aura en effet compétition entre sa stabilité qui aura tendance à diminuer la valeur de taux de dissociation et son volume qui aura tendance à augmenter cette valeur. Dans ce cas, l'information de sa stabilité fournit par la réalisation de notre spectre de masse est essentielle.

On observe également que pour une taille donnée le taux de dissociation augmente fortement avec la vitesse. Cette augmentation d'un facteur deux ne peut s'expliquer par la seule différence d'efficacité de détection. En effet, seule la voie de dissociation mettant en jeu la perte d'une molécule d'eau d'une part, et celle concernant la perte de deux molécules d'eau sous forme d'un dimère d'autre part, présentent une différence d'efficacité de détection de 50%. Lors de la perte de deux molécules d'eau, la différence d'efficacité est de 44% si leur arrivée est successive. Lors de la perte de trois molécules d'eau la différence d'efficacité est de 22.5% et 38% si on considère respectivement une arrivée simultanée ou trois arrivées successives. Ainsi, pour l'agrégat  $n=11$ , seules deux voies de dissociations sur les onze

mesurées peuvent présenter une différence d'efficacité de détection de 50%. L'augmentation mesurée du taux de dissociation en fonction de la vitesse incidente ne dépend donc pas de l'efficacité.

Les spectres de masse d'agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$  mettent en évidence la présence d'un nombre magique pour  $n = 21$ .

La mesure du nombre de fragments produits lors de la dissociation permet la détermination de la probabilité de détection des fragments neutres, et, connaissant cette valeur, permet de déterminer dans quelles proportions la perte de  $n$  molécules d'eau s'effectue sous la forme de  $nH_2O$  ou d'agrégat  $(H_2O)_n$ .

Nos résultats indiquent que les rapports de branchement de pertes d'une, deux, trois et quatre molécules d'eau de la part des agrégats protonés  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=5-10$ ) décroissent quand la taille de l'agrégat incident augmente. La formation du fragment chargé  $H^+(H_2O)_4$  ressort lors de la perte de deux, trois et quatre molécules d'eau, suggérant une stabilité particulière pour cet ion.

La détermination des rapports de branchement des fragments chargés indiquent que l'ion  $H_3O^+$  est le fragment le plus probablement formé lors de la dissociation des agrégats  $n=1-5$  à une vitesse de  $130 \times 10^3 m/s$ , et pour  $n=5-11$  à une vitesse de  $88 \times 10^3 m/s$ . A la vitesse de  $59 \times 10^3 m/s$ , pour les agrégats  $n=5-11$ , l'ion le plus favorablement formé est  $H^+(H_2O)_2$ . Pour les trois vitesses et l'ensemble des agrégats considérés,  $H^+$  est le fragment chargé le moins produit.

Lorsque la vitesse diminue, pour  $n=5-11$ , la production de  $H^+$  augmente tandis que celle de  $H_3O^+$  diminue. Pour les autres fragments chargés considérés, les rapports de branchement dépendent à la fois de la vitesse et de la taille de l'agrégat considéré.

La mesure du taux de dissociation indique que l'agrégat  $H^+(H_2O)_2$  est moins stable que  $H^+(H_2O)_3$ . Les taux de dissociation mesurés augmentent linéairement avec la taille de l'agrégat incident pour  $n=5-21$ , justifiant un arrangement linéaire des agrégats mesurés. Ces taux de dissociation augmentent avec la vitesse incidente.

### 3.3 Production d'agrégats mixtes pyridine-eau

Le spectromètre de masse permet de sélectionner également des agrégats mixtes pyridine-eau (cf. p.29). Nous avons ainsi procédé à des expériences de collisions induites par dissociations (CID) sur ces agrégats. Nous détaillerons dans un premier temps les différents agrégats mixtes produits puis nous présenterons les résultats issus des expériences de CID proprement dites.

#### 3.3.1 Ionisation par impact d'électrons : obtention de trois types de pyridine ionisée

La figure 3.26 [22] présente le spectre masse obtenu par impact d'électrons (d'énergie moyenne 70 eV) sur la molécule de pyridine. Si l'on ne s'intéresse pas aux masses provenant de la fragmentation de la molécule, on note la présence de trois espèces aux masses 78, 79 et 80. La masse 79 correspond à l'espèce ionisée ( $C_5H_5N^+$ ) et la masse 80 à l'isotope de celle-ci contenant un atome de  $^{13}C$ . La masse 78 correspond à l'espèce ionisée ayant perdu un atome d'hydrogène ( $C_5H_4N^+$ ) [22].

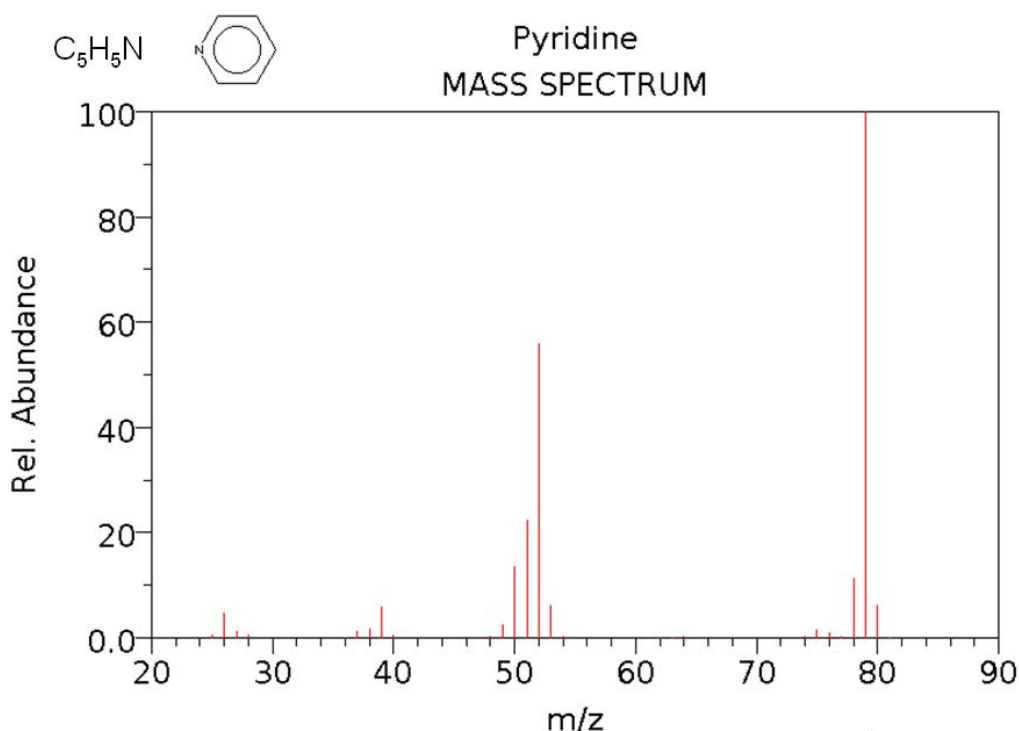
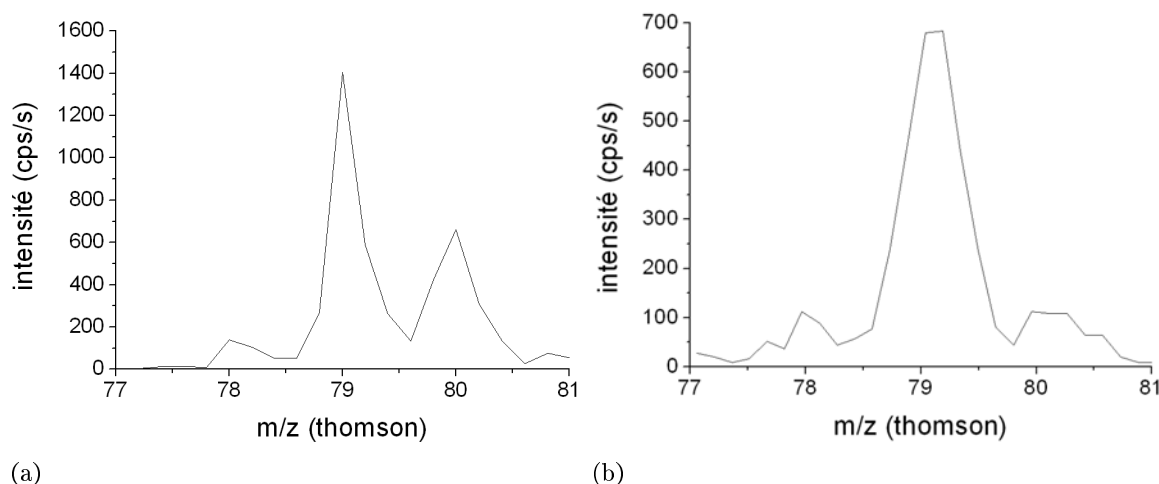


FIGURE 3.26 – Spectre de masse de la pyridine obtenu par impact d'électrons [22]

A partir d'un spectre de masse comme celui présenté p.29 nous pouvons observer plus en détails les espèces présentes dans l'expérience. La figure 3.27(a) présente les espèces présentes dans notre spectre de masse. On observe trois pics aux masses 78 et 79 et 80. Les masses 78 et 79 sont dans les rapports de la figure précédente ( $78/79 \approx 10\%$ ). La masse 80 est par contre présente de manière beaucoup plus intense ( $80/79=40\%$  contre  $1\%$ ). La structure isotopique de notre molécule ne peut donc expliquer à elle seule la présence de ce pic. Nous l'associons ainsi en majorité à la pyridine protonée. C.Q. Jiao et al [85][86] ont montré qu'elle peut être formée à partir de la réaction de  $C_4H_4^+$  (formé lors de la fragmentation de la pyridine ionisée) avec une molécule de pyridine neutre. Cette molécule peut donc aussi bien provenir de la dissociation d'agrégats de taille supérieure, que d'une réaction entre



**FIGURE 3.27** – (a) Spectre de masse : pyridine déshydrogénée (78), pyridine ionisée (79), pyridine protonée (80) (b) idem, la pression partielle de pyridine étant inférieure

une molécule de pyridine et du fragment chargé  $C_4H_4^+$ . Toutefois, l'intensité de ce pic augmentant avec l'intensité des agrégats, cette molécule provient probablement en majorité de la dissociation d'agrégats. Ainsi, en jouant sur les conditions de la détente, nous pouvons faire varier l'intensité du pic de pyridine protonée. Ceci est illustré sur la figure 3.27(b) où la pyridine protonée correspond à  $\approx 15\%$  de la pyridine ionisée. Dans la suite du manuscrit ces trois types de pyridine, chacune étant ionisée et possédant une charge positive, seront dénommées par commodité respectivement pyridine déshydrogénée, pyridine ionisée et pyridine protonée.

Plusieurs publications ont porté sur la réalisation d'agrégats mixtes pyridine/solvant. En particulier, Y. Hu et al [87] ont produit des agrégats mixtes pyridine-méthanol puis des agrégats mixtes pyridine-eau [88], agrégats obtenus par ionisation par photons multiples. La grande majorité des agrégats observés étaient protonés et aucun agrégat mixte composé d'une pyridine ionisée ou de surcroît, d'une pyridine déshydrogénée n'était recensé. Cette publication sur les agrégats mixtes pyridine-eau en mode positif est à notre connaissance la seule existante. Notons que le même type d'expériences effectuées sur des agrégats mixtes pyrrole (soit un atome de carbone de moins que la pyridine)-eau avait révélées la présence d'agrégats mixtes protonés et simplement ionisés [89]. En mode négatif, S.Y. Han et al. ont publié un spectre d'agrégats de pyridine purs ( $Py_n^-$   $n=4-13$ ) en faisant état de l'existence d'agrégats mixtes composés d'une molécule d'eau et de trois, quatre cinq et six molécules de pyridine ( $Py_n^- H_2O$ ,  $n=3,4,5,6$ ) [90].

Au chapitre 1, nous avons présenté un spectre de masse d'agrégats mixtes pyridine protonée-eau. Nous retrouvons en fait dans notre spectre de masse autant de types d'agrégats mixtes que de pyridine. Ainsi, nous formons des agrégats formés de pyridine déshydrogénée et d'eau, de pyridine ionisée et d'eau et de pyridine protonée et d'eau. Dans les conditions optimales de formations des agrégats décrites au chapitre 1, ces derniers représentent l'espèce la plus abondante, la pyridine protonée étant l'espèce moléculaire majoritaire parmi les trois types de pyridine. La figure 3.28 présente une partie d'un spectre de masse où l'on retrouve les trois types de pyridine (déshydrogénée, ionisée et protonée) associées chacune à une molécule d'eau (une gamme plus large du même spectre est donnée sur la figure 3.29).

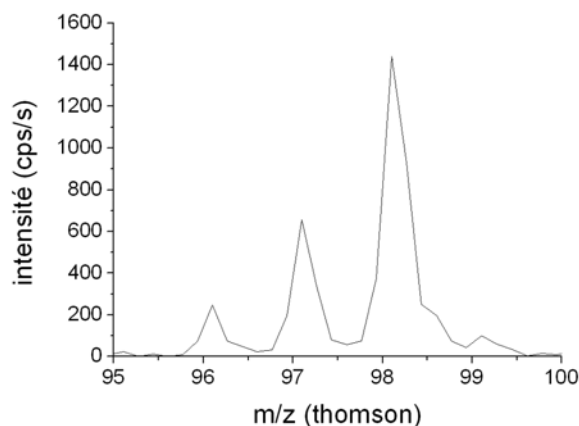


FIGURE 3.28 – Spectre de masse : pyridine déshydrogénée (96), pyridine ionisée (97), pyridine protonée (98), chacune associée à une molécule d'eau

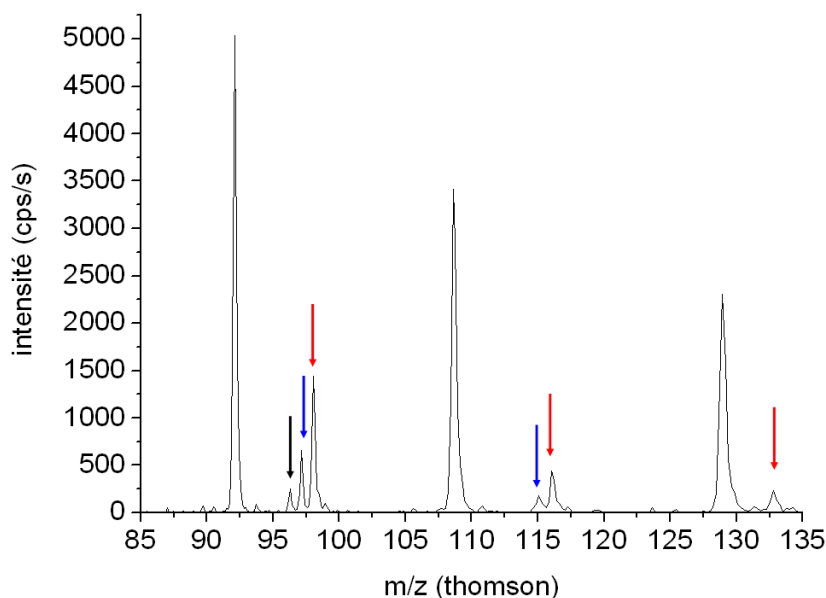


FIGURE 3.29 – Spectre de masse d'agrégats d'eau et d'agrégats mixtes pyridine-eau. Les pics les plus intenses sont associés aux agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=5,6,7$ ). Les flèches rouges sont associées aux agrégats mixtes comportant une pyridine protonée  $C_5H_5NH^+(H_2O)_n$  ( $n=1,2,3$ ). Les flèches bleues sont associées aux agrégats mixtes contenant une pyridine ionisée  $C_5H_5N^+(H_2O)_n$  ( $n=1,2$ ). La flèche noire est associée à l'agrégat mixte contenant une pyridine déshydrogénée  $C_5H_4N^+H_2O$

### 3.3.2 Stabilité relative des agrégats mixtes

Les intensités mesurées lors de la réalisation des spectres de masses nous permettent de déterminer, en phase gazeuse, des structures d'agrégats mixtes particulièrement stables, ou à l'inverse de mettre en évidence des combinaisons particulièrement défavorables.

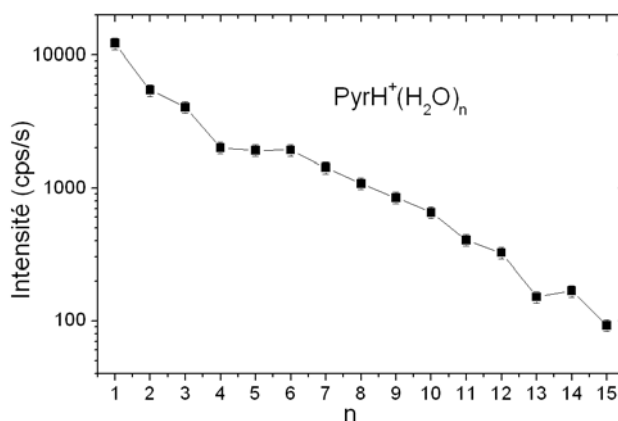
### 3.3.2.1 Mesure des intensités des agrégats mixtes

Dans ce paragraphe, nous analysons le spectre de masse présenté au chapitre 1 (cf. figure 1.29 p.29). Les intensités relevées à partir de ce spectre correspondent au maximum de chaque pic. En effet, dans la gamme de masse explorée et pour l'énergie considérée (6.1keV), la sélection en masse en fonction du champ magnétique est linéaire et les pics présents dans le spectre ont tous la même largeur.

Les variations d'intensité d'une masse donnée sont essentiellement dues aux variations de pression dans la source. Ces variations sont mesurées en mesurant l'intensité d'une masse donnée en fonction du temps, les paramètres de formation, d'ionisation, de guidage et de détection étant gardés constants. Ces variations d'intensité sont de l'ordre de 10% et constituent nos barres d'erreur.

### 3.3.2.2 Stabilité relative des agrégats de pyridine protonée et d'eau $\text{PyrH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

La figure 3.30 présente, en échelle semi-logarithmique, les intensités des agrégats mixtes constitués d'une molécule de pyridine protonée associée à un nombre déterminé de molécules d'eau ( $\text{PyrH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ).



**FIGURE 3.30** – Intensité des agrégats de pyridine protonée et d'eau  $\text{PyrH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  en fonction de la taille

Nous observons jusqu'à quinze molécules d'eau liées à la pyridine protonée. La stabilité de l'agrégat  $n=3$  ressort comparativement à  $n=2$ . Nous observons ensuite un plateau pour  $n=4,5,6$ .

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux complexes formés, à faible concentration, par la pyridine et l'eau dans un solvant organique. W.K. Thompson et al [91] et S.C. Mohr et al [92] par spectroscopie infrarouge dans le milieu des années 1960 et plus récemment J.S. Lomas et F. Maurel. [93] par spectroscopie RMN ont mis en évidence la formation de complexe pyridine eau de type 1 :1 (une molécule de pyridine et une molécule d'eau) et 2 :1 (deux molécules de pyridine associée à une molécule d'eau). A partir de données expérimentales sur les pressions partielles d'un mélange d'eau et de différentes molécules organiques, J.R. Johnson et al [94] ont déduit qu'une molécule organique possédant deux sites basiques se liera préférentiellement à une ou deux molécules d'eau, une molécule possédant un site basique se liant majoritairement à trois ou quatre molécules d'eau. La pyridine correspondant à ce dernier cas (un site basique N), l'agrégat mixte formé de trois molécules d'eau doit être plus stable que celui formé par deux molécules d'eau [95].

Dans notre cas, si l'agrégat composé de trois molécules d'eau est détecté préférentiellement à celui associé à quatre molécules d'eau, nous n'observons pas de différences d'intensité permettant de privilégier la forme  $n=3$  à  $n=2$ . Le plateau observé pour  $n=4,5$  et 6 pourrait correspondre à la deuxième couche de solvation autour de la pyridine. Jusqu'à  $n=3$ , les molécules d'eau formeraient

la première couche de solvation, la couche suivante étant observée pour  $n \geq 4$ . La molécule d'eau supplémentaire observée dans ce cas serait ainsi faiblement liée et ceci expliquerait la différence d'intensité entre cet agrégat et celui composé de trois molécules d'eau. Cette interprétation est en bon accord avec M.C. Sicilia et al. [21] qui définissent l'apparition d'une seconde couche de solvation à partir de quatre molécules d'eau. Enfin, la combinaison de 13 molécules d'eau et d'une molécule de pyridine protonée apparaît comme très défavorable. Ceci pourrait correspondre au début de la couche de solvation suivante. Aucun calcul théorique ou aucune autre expérience ne permet à notre connaissance d'infirmer ou confirmer cette interprétation.

### 3.3.2.3 Stabilité relative des agrégats de pyridine ionisée et d'eau $Pyr^+(H_2O)_n$

La figure 3.31 présente les intensités des agrégats mixtes constitués d'une molécule de pyridine ionisée associée à un nombre déterminé de molécules d'eau ( $Pyr^+(H_2O)_n$ ). Nous observons jusqu'à six molécules d'eau liées à la pyridine. Comme dans le cas de la pyridine protonée, un pallier est observé pour  $n=4,5,6$  correspondant à la seconde couche de solvation [21].

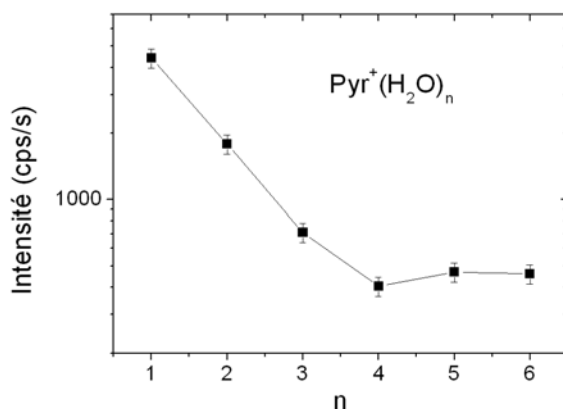


FIGURE 3.31 – Intensité d'agrégats mixtes  $Pyr^+(H_2O)_n$  en fonction de la taille

### 3.3.2.4 Stabilité relative des agrégats de dimère de pyridine protoné et d'eau $(Pyr)_2H^+(H_2O)_n$

La figure 3.32 présente les intensités des agrégats mixtes constitués d'une molécule de pyridine ionisée associée à un nombre déterminé de molécules d'eau ( $(Pyr)_2H^+(H_2O)_n$ ).

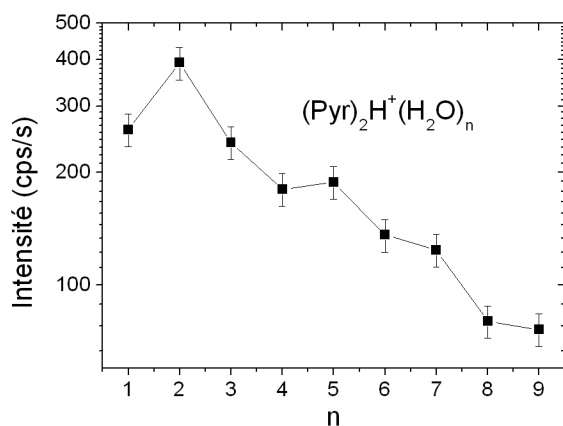


FIGURE 3.32 – Intensité d'agrégats mixtes  $(Pyr)_2H^+(H_2O)_n$  en fonction de la taille



L'agrégat mixte composé d'une molécule d'eau, bien qu'étant l'espèce majoritairement détectée en solution (voir paragraphe sur les nombres magiques de pyridine protonée et d'eau), apparaît comme étant moins probable que celui composé de deux molécules d'eau, et aussi probable que celui composé de trois molécules d'eau.

Comme dans le cas de la pyridine protonée et de la pyridine ionisée associées à des molécules d'eau, nous observons un pallier à partir de  $n=4$ . Cependant, ce pallier n'est présent que pour  $n=4$  et  $n=5$ . Ensuite, pour chaque ajout de deux molécules d'eau, un nouveau pallier est observé (un pour  $n=6$  et  $n=7$  et un pour  $n=8$  et  $n=9$ ).

Ces résultats suggèrent que la solvation du dimère de pyridine protoné diffère de celle de la pyridine ionisée et de la pyridine protonée. Ce point sera traité plus en détails lors de la présentation et de la discussion sur les expériences de dissociation induite par collision sur les agrégats de pyridine protonée associée à  $n$  molécules d'eau ( $n = 1 - 5$ ).

### 3.4 Expériences de CID sur les agrégats mixtes pyridine-eau

La résolution de notre spectromètre obtenue lors de nos expériences (1/181) nous permet de sélectionner une espèce particulière de pyridine ou d'agrégat mixte (potentiellement jusqu'à 5 molécules d'eau autour d'une molécule de pyridine) afin d'effectuer des mesures de dissociation induite par collision.

#### 3.4.1 Expériences de CID sur la molécule de pyridine isolée

##### 3.4.1.1 Introduction à la présentation des résultats

La figure 3.33 présente les spectres de fragmentation mesurés lors de la dissociation de la pyridine ionisée ( $Pyr^+$ ) et de la pyridine protonée ( $PyrH^+$ ), lors de collisions avec un jet d'argon à une vitesse de  $95 \times 10^3$  m/s. Ces spectres ont été mesurés par la chaîne d'acquisition CAMAC.

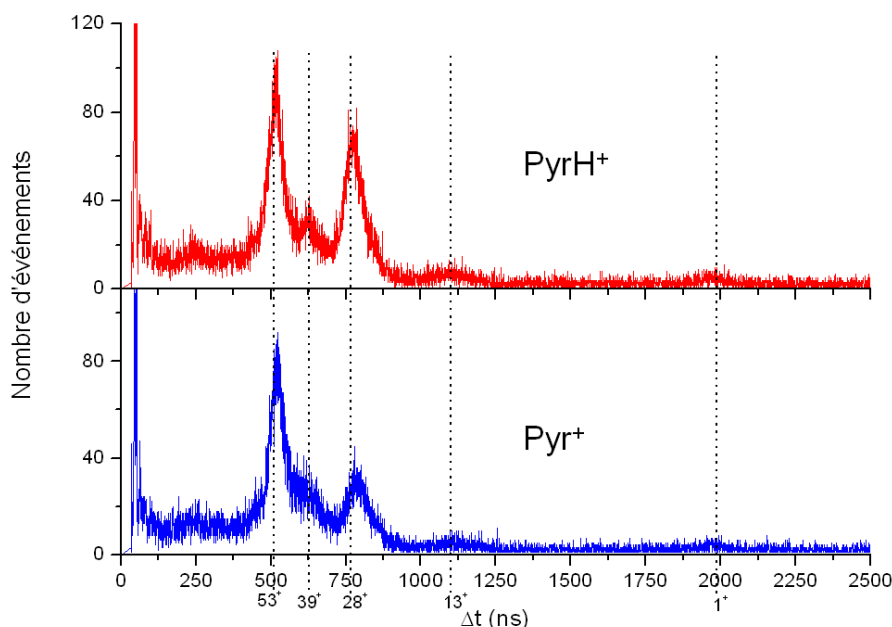


FIGURE 3.33 – Spectre résultant de CID sur la pyridine protonée  $PyrH^+$  et sur la pyridine ionisée  $Pyr^+$ , accélérées à  $95 \times 10^3$  m/s

On observe que la collision induit une dissociation de l'ion  $PyrH^+$  en produisant majoritairement des fragments chargés autour des masses 53 et 28 et dans une moindre mesure autour de la masse 39.

Dans le spectre de CID de l'ion  $Pyr^+$ , on observe également le pic correspondant à la détection d'un fragment chargé de masse 39, les deux autres pics majoritaires étant décalés d'une unité de masse par rapport à ceux présents dans le spectre de la pyridine protonée (52 contre 53 d'une part et 27 contre 28 d'autre part).

Pour les deux ions, la détection du fragment  $H^+$  est présente et constitue une voie de dissociation très minoritaire.

### 3.4.1.2 CID sur la pyridine ionisée

#### 3.4.1.2.1 Identification des fragments chargés produits

Les principaux pics obtenus lors de dissociation de la pyridine ionisée sont présentés sur la figure 3.34 (seul le pic associé au fragment  $H^+$  n'y figure pas).

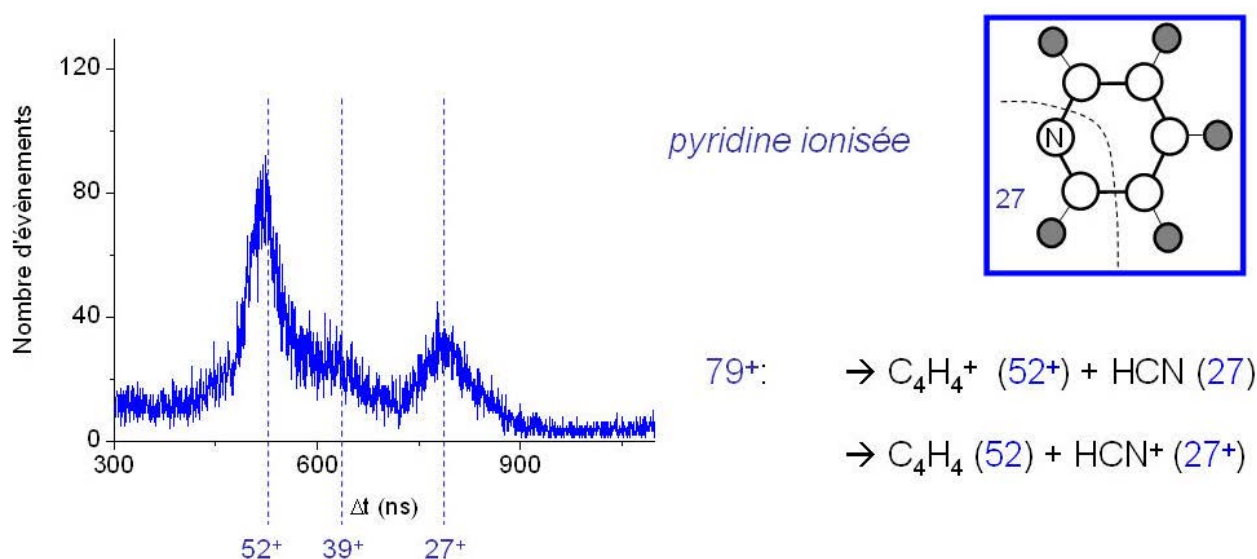


FIGURE 3.34 – Pics principaux du spectre de fragmentation de  $Pyr^+$

La voie de dissociation la plus probable est celle liée à la production du fragment chargé de masse 52. Le fragment chargé de masse 27, et dans une moindre mesure celui de masse 39 sont également produits. Ces informations sur la masse des fragments chargés produits sont essentielles. Plusieurs combinaisons d'atomes différentes peuvent toutefois correspondre à une même masse : par exemple, une masse 27 peut aussi bien correspondre à  $C_2H_3^+$  qu'à  $HCN^+$ . Afin de déterminer quel fragment chargé est le plus probablement associé à chacune des masses mesurées, nous allons revenir brièvement sur le spectre de masse obtenu par impact d'électrons sur la pyridine neutre présent dans la littérature [22] (cf. page 101).

Nous observons dans ce spectre de masse quatre zones de  $m/z$  différentes. Si on considère que les fragments produits sont simplement ionisés, nous observons une première zone située autour de la masse 28, une seconde autour de la masse 39, une troisième autour de la masse 52 et une quatrième autour de la masse 79. L'identification des fragments présents dans cette dernière zone a été discutée auparavant (cf. page 101). L'identification des autres fragments peut notamment se faire de deux manières indépendantes : soit par étude de la réaction chimique du fragment produit, soit par étude de la zone du spectre de masse obtenu si la résolution le permet. Par exemple, dans le cas de la détection

du fragment  $39^+$ , les fragments  $36^+$ ,  $37^+$ ,  $38^+$  et  $40^+$  sont également observés. Ainsi, il ne suffit pas de trouver une combinaison d'atomes satisfaisant à la vérification de la masse  $39^+$ . Concrètement, la masse  $39^+$  peut correspondre aussi bien à  $C_3H_3^+$  qu'à  $HC_2N^+$ . Nous ne pouvons donc a priori, à partir de l'intensité de cette seule masse, trancher quantitativement entre ces deux possibilités. Or ces combinaisons doivent satisfaire à l'explication de l'ensemble des fragments produits autour de cette masse  $39^+$ . Le fragment  $HC_2N$  peut perdre un atome d'hydrogène et ainsi faire correspondre  $C_2N^+$  à la masse  $38^+$ . Par contre, la présence des masses  $36^+$  et  $37^+$  ne peut être expliquée. En revanche, si on associe le fragment  $C_3H_3^+$  à la masse  $39^+$ , les masses  $38^+$ ,  $37^+$  et  $36^+$  s'expliquent alors par la perte respective d'un, de deux et de trois atomes d'hydrogène. La masse  $40^+$  peut également s'expliquer par l'ajout d'un atome d'hydrogène correspondant alors au fragment  $C_3H_4^+$  (la présence d'un atome de  $^{13}C$  étant incompatible avec la différence d'intensité observé entre la masse  $39^+$  et la masse  $40^+$ ). Le même raisonnement s'applique pour la zone de masse située autour de la masse  $26^+$ . Les masses  $25^+$ ,  $27^+$  et  $28^+$  sont également détectées. L'explication la plus probable est ainsi de faire correspondre  $C_2H_2^+$  à la masse 26. Le fragment  $C_2H^+$  correspond alors à la masse 25,  $C_2H_3^+$  correspond à la masse 27 et  $C_2H_4^+$  correspond à la masse  $28^+$ .

Ainsi, lors de l'impact d'électron sur la molécule de pyridine neutre, le fragment de masse 26 est associé à  $C_2H_2^+$ , celui de masse 39 est associé à  $C_3H_3^+$  et celui de masse  $52^+$  est associé à  $C_4H_4^+$  [96][97][22].

Dans notre cas, par analogie, comme nous retrouvons deux des pics les plus intenses aux mêmes valeurs de  $m/z$  que dans le cas d'impact d'électrons sur la molécule de pyridine neutre, nous associons  $C_4H_4^+$  à  $52^+$  et  $C_3H_3^+$  à  $39^+$ . Une différence majeure subsiste néanmoins entre les deux spectres : nous trouvons un pic intense pour la masse  $27^+$  alors que la masse  $26^+$  est la masse la plus probablement formée dans le cas de l'impact d'électrons sur la molécule neutre. L'observation d'un fragment chargé de masse 27 de forte abondance relative est ainsi spécifique aux mesures de dissociation induite par collision sur la molécule de pyridine ionisée. Si la séparation des fragments chargés par notre temps de vol ne nous permet dans l'absolu de discriminer la présence de fragments chargés de masse 26 et 28 à l'intérieur de ce spectre de masse, nous allons tout de même faire l'hypothèse que seul le fragment chargé de masse 27 est présent. Ainsi nous n'avons pas de contrainte sur le nombre d'hydrogène présent dans ce fragment et nous l'associons à  $HCN^+$ . Nous allons voir par la suite si cette hypothèse est cohérente avec l'ensemble des résultats obtenus.

#### 3.4.1.2.2 Rapport de branchement de production des fragments chargés

Chaque pic présent dans le spectre de dissociation a été ajusté par une gaussienne. Les rapports de branchement associés sont obtenus par le rapport entre l'intégrale de cette gaussienne et l'ensemble des événements de dissociation mesurés. Notons que, étant données la vitesse incidente et la masse des fragments neutres issus de la dissociation (masse 27 pour le plus petit neutre détecté) l'efficacité de détection attendue est quasiment identique pour chaque voie de dissociation. Une même efficacité de détection est ainsi estimée pour chacune des voies.

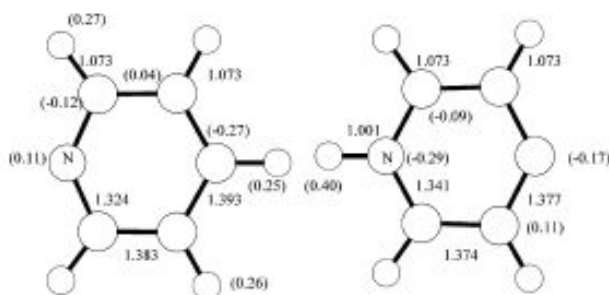
Le rapport 39/52 est de 1/9 dans le cas de l'impact d'électrons sur la pyridine neutre ([22]) et de quasiment (1/2) dans notre cas (collision d'atomes d'Ar sur pyridine ionisée). Les mécanismes de fragmentation mis en jeu dans les deux situations semblent donc différents.

Dans notre cas, la production des masses  $52^+$  et  $27^+$  se traduit respectivement par la formation de fragments neutre de masse totale 27 et 54. On peut visualiser la formation de ces différents fragments par la fragmentation de la molécule selon les pointillés indiqués sur la figure 3.34 (réaction de rétro-Diels-Alder, la représentation utilisée de la molécule de pyridine étant la représentation classique). Il est intéressant de noter que si la charge est associée à l'atome d'azote de la molécule, le fragment azoté sera plus probablement neutre lors de la dissociation de la molécule, la charge étant alors présente sur l'hydrocarbure associé, traduisant un réarrangement électronique. Ces réarrangements,

également mis en évidence dans le cas d'impact d'électrons sur la pyridine neutre ont fait l'objet de nombreuses études. D.H. Williams et J. Romaine [98] puis R.J. Dickinson et D.H. Williams [97] ont notamment montré que l'atome d'hydrogène du fragment neutre  $HCN$  était issu aléatoirement d'un des carbones de la molécule et que la perte de ce fragment neutre ne résultait pas d'une simple rupture d'une liaison C-N. H. Ichikawa et M. Ogata [99] ont également montré que la rupture d'une liaison C-C était plus probable que celle d'une liaison C-N, proposant un mécanisme en deux étapes. H.M. Rosenstock et K.E. McCulloh [100] ainsi que J.H.D. Eland et J. Berkowitz [101] ont mesuré les chaleurs de formation de  $C_4H_4^+$ . P. Ausloos [96] a montré que le fragment  $C_4H_4^+$  existait sous la forme de plusieurs isomères. C. Lifshitz et al [102][103] ont déterminé que sa forme la plus stable était celle du méthylène cyclopropène, confirmé par R. Arakawa et al. [104] et plus récemment par E. Gridelet et al [105]. W. Wagner-Redeker et al [106] ont étudié la réactivité des isomères de  $C_4H_4^+$ , la pyridine n'étant pas présente parmi les précurseurs choisis. Enfin, P.C. Burgers et al [107] et R. Arakawa et Y. Yoshikawa [108] ont mesuré l'énergie cinétique de libération (KER) associée à cette réaction.

Si l'on prend en compte uniquement la voie de dissociation suivant les pointillés indiqués sur la figure 3.34 (comparaison de l'intégrale des pics des fragments  $C_4H_4^+$  et  $HCN^+$ , soit  $\frac{I_{HCN^+}}{I_{C_4H_4^+} + I_{HCN^+}}$ ), il est environ deux fois plus probable que la charge soit associée au fragment  $C_4H_4$ .

Si l'on prend en compte l'ensemble des voies de dissociation, seules 15% des dissociations conduiront à la formation du fragment  $HCN^+$ . Si ces résultats peuvent s'expliquer par un réarrangement lors de la collision, ils peuvent aussi être expliqués par l'existence d'isomères de la pyridine ionisée, notamment par l'existence de la forme distonique (cf. figure 3.35), où un atome d'hydrogène est lié à l'atome d'azote. L'existence de cet isomère en phase gazeuse a été mise en évidence par D.J. Lavorato et al. [109][110]. Sa réactivité a été étudiée par P. Gerbeaux et al. [111] et K.J. Jobst et al [112]. Enfin notons qu'un isomère distonique de la pyrazine ( $C_4H_4N_2$ ) a été mis en évidence par T.K. Dargel et al [113].



**FIGURE 3.35** – Structures optimisées de l'isomère conventionnel (à gauche) et distonique (à droite) de la pyridine ionisée. Les distances sont en angströms et les charges atomiques entre parenthèses (Y. Ibrahim et al. [114]).

### 3.4.1.3 CID sur la pyridine protonée

Les principaux pics obtenus lors de dissociation de la pyridine protonée sont présentés sur la figure 3.36 (seuls les pics associés aux fragments  $H^+$  et  $CH^+$  n'y figurent pas).

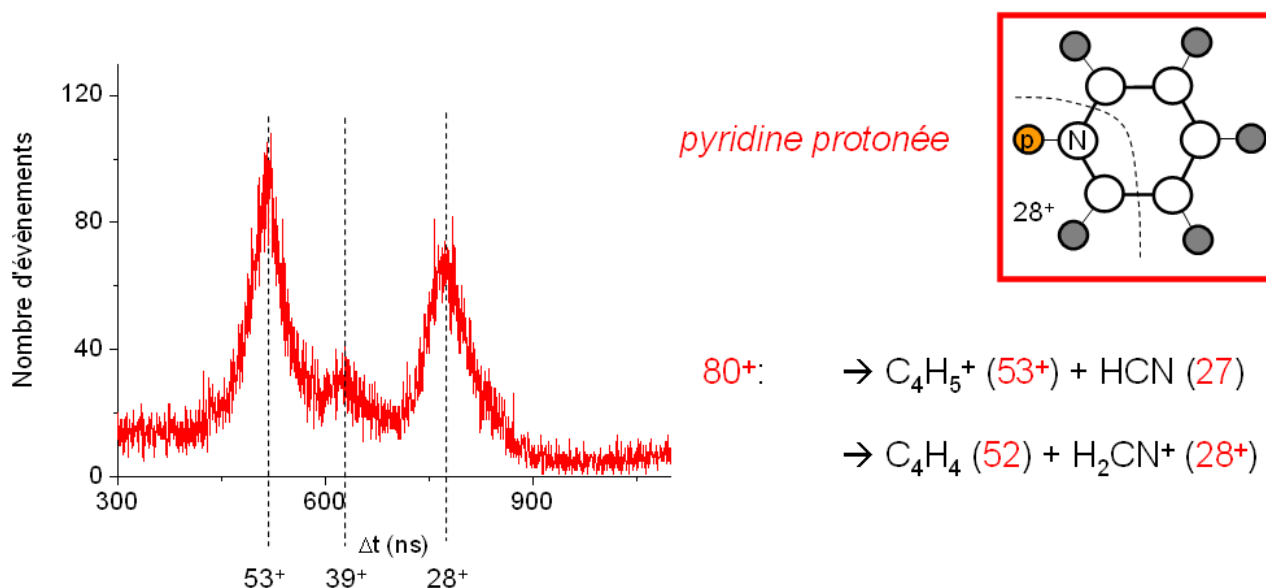


FIGURE 3.36 – Pics principaux du spectre de fragmentation de  $\text{PyrH}^+$

On retrouve les trois pics présents lors de la dissociation de la pyridine ionisée. Le pic correspondant à la formation de la masse  $39^+$  est toujours présent, les deux autres pics étant simplement décalés d'une masse (soit  $53^+$  et  $28^+$ ). Notons que le maximum du pic est situé à ces masses. Nous faisons l'hypothèse que l'ensemble des événements constituant le pic de temps de vol est constitué uniquement de la masse  $53^+$  dans le premier cas et de la masse  $28^+$  dans le second cas. On les associe ainsi aux fragments précédents protonés. Les espèces associées sont donc (de gauche à droite)  $\text{C}_4\text{H}_4\text{H}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  et  $\text{HCNH}^+$ . Les pics associés aux masses  $28^+$  et  $53^+$  ont été ajustés par des gaussiennes. Le rapport de branchement de l'ion associé est donné par le rapport entre l'intégrale de cette gaussienne et l'ensemble des événements de dissociation mesurés.

Comme pour la pyridine ionisée, la production des fragments de masse  $53^+$  et  $28^+$  se traduit par la formation respective des fragments neutres de masse 27 et 52. Leur formation peut être visualisée en considérant la fragmentation de la molécule selon les pointillés indiqués sur la figure 3.36. La structure de la pyridine protonée est indiquée sur la figure 3.37.

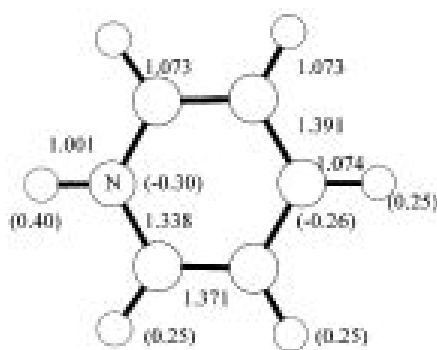


FIGURE 3.37 – Structure optimisée de la pyridine protonée. Les distances sont en angströms et les charges atomiques entre parenthèses (Y. Ibrahim et al.[114]).

Le proton est localisé sur l'atome d'azote et comme dans le cas de la pyridine ionisée, lors de la fragmentation de la molécule, le fragment azoté sera le plus probablement neutre et le proton

sera présent sur l'hydrocarbure associé, traduisant un déplacement du proton ou un réarrangement électronique. Ainsi seuls 20% de l'ensemble des voies de fragmentations  $\left(\frac{I_{HCNH^+}}{I_{tot}}\right)$  conduisent à la formation du fragment  $HCNH^+$ .

### 3.4.2 Résultats de CID sur les trois pyridines chacune associée à une ou deux molécules d'eau

#### 3.4.2.1 Présentation des résultats

Nous avons procédé à la dissociation des trois espèces de pyridine (déshydrogénée, ionisée et protonée), chacune associée à une molécule d'eau. Les spectres de CID obtenus sont présentés sur la figure 3.38.

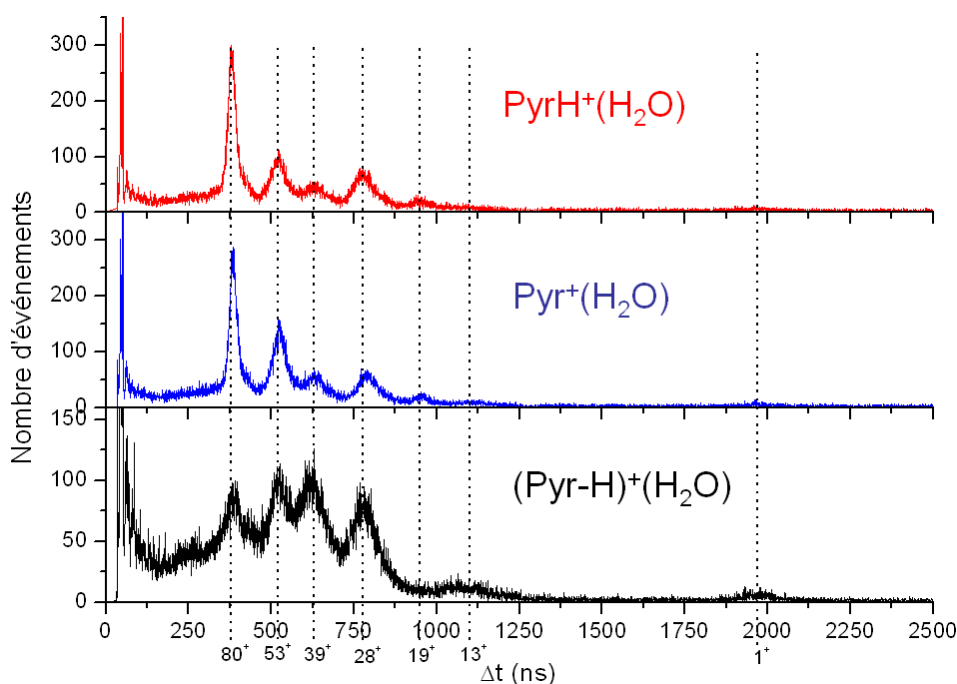


FIGURE 3.38 – Spectres issus de CID sur trois types de pyridine ionisée ( $PyrH^+$ ,  $Pyr^+$  et  $(Pyr-H)^+$ ) chacune associée à une molécule d'eau

Sur chacun de ces spectres nous retrouvons les masses présentes lors de la fragmentation de la pyridine isolée. Ainsi les fragments chargés  $27^+$  et  $52^+$  d'une part, et  $28^+$  et  $53^+$  d'autre part sont respectivement détectés lors de la dissociation de la pyridine ionisée associée à une molécule d'eau et de la pyridine protonée associée à une molécule d'eau. Dans le cas de la pyridine déshydrogénée, les fragments chargés détectés sont également de masse 28 et 53. De la même manière, un fragment chargé de masse 39 est détecté lors des trois dissociations.

Un fragment chargé de  $m/z$  égal à 80 est détecté lors de la dissociation de l'agrégat constitué d'une molécule de pyridine protonée et d'une molécule d'eau. Ce fragment est associé à la molécule de pyridine protonée et correspond ainsi à la voie de dissociation reliée à la perte d'une molécule d'eau de la part de l'agrégat incident. De la même manière un fragment chargé de  $m/z$  égal à 79 dans le cas de la pyridine ionisée et de  $m/z$  égal à 78 dans le cas de la pyridine déshydrogénée est détecté.

Dans le cas de la pyridine ionisée comme dans celui de la pyridine protonée, un fragment chargé de  $m/z$  égal à 19 est détecté. Nous l'associons à l'agrégat d'eau  $H_3O^+$ . Cette voie de dissociation n'est

pas détectée lors de la dissociation de l'agrégat constitué d'une molécule de pyridine déshydrogénée associée à une molécule d'eau.

Un fragment chargé de  $m/z$  19, associé à  $H^+(H_2O)$  est détecté lors de la dissociation de  $PyrH^+(H_2O)$  et  $Pyr^+(H_2O)$  mais n'est pas observé dans le cas de la dissociation de  $(Pyr - H)^+(H_2O)$ .

Nous avons également procédé à la dissociation induite par collision sur des agrégats constitués d'une molécule de pyridine (ionisée ou protonée) associée à deux molécules d'eau. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 3.39.

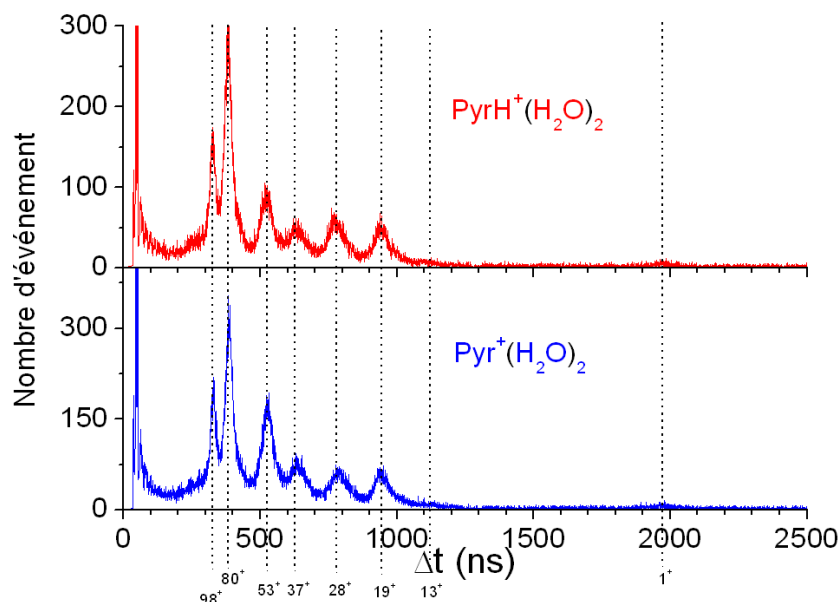


FIGURE 3.39 – Spectres issus de CID sur la pyridine ionisée et la pyridine protonée, chacune associée à une molécule d'eau,  $v = 95 \times 10^3 m/s$  la cible étant un jet d'argon

On retrouve les fragments déjà présents lors de la dissociation de l'agrégat ne comprenant qu'une molécule d'eau. On note l'apparition d'un pic à un fragment chargé de masse 98 dans le cas de la pyridine protonée et de masse 97 dans le cas de la pyridine ionisée correspondant à la perte de deux molécules d'eau de la part de l'agrégat incident. On note également l'apparition d'un fragment chargé de masse 37.

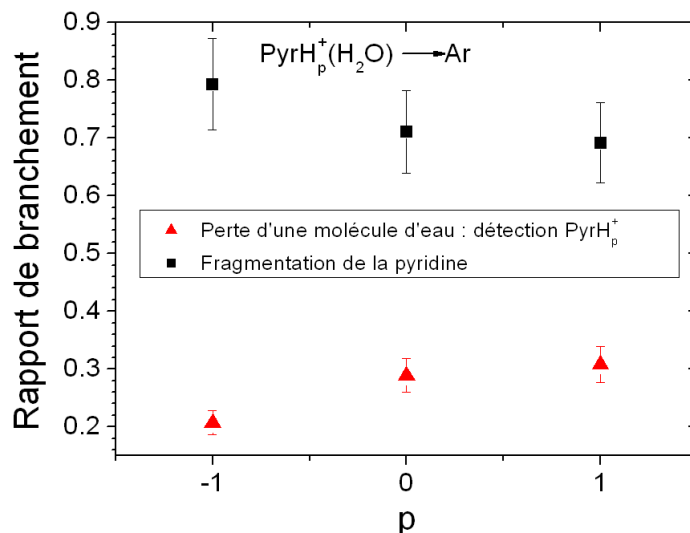
### 3.4.2.1.1 Effet du degré d'hydrogénation de la pyridine

#### 3.4.2.1.1.1 Effet sur la stabilité de la pyridine lors d'expériences de CID

Si nous faisons l'hypothèse que les trois agrégats constitués d'une molécule de pyridine (déshydrogénée, ionisée ou protonée) et d'une molécule d'eau ont une même taille apparente, nous pouvons étudier la stabilité de ces trois types de pyridine. Pour cela nous comparons pour les trois agrégats les différents rapports de branchement associés aux fragments caractéristiques de la dissociation de la molécule de pyridine. Chaque pic présent dans le spectre de temps de vol et correspondant à une voie de dissociation a été ajusté par une gaussienne. Le rapport de branchement associé à chacune des voies correspond au rapport de l'intégrale de la gaussienne obtenue et de l'ensemble des événements de dissociation mesurés. Les barres d'erreur sont données par la reproductibilité des mesures et sont de 10%.

Les rapports de branchement correspondant à la fragmentation de la molécule (correspondant à la production de la masse 1,13,19,28 ou 27,39, et 53 ou 52) ont été sommés et sont comparés au rapport

de branchement de perte d'une molécule d'eau, qui correspond à la voie de dissociation n'ayant pas conduit à la fragmentation de la pyridine. Ces rapports de branchement sont présentés sur la figure 3.40. Les agrégats incidents sont notés  $\text{PyrH}_p^+(\text{H}_2\text{O})$  et  $p$  représente le degré d'hydrogénation de la pyridine. Ainsi,  $p = -1$  correspond à la pyridine déshydrogénée,  $p = 0$  correspond à la pyridine ionisée et  $p = 1$  correspond à la pyridine protonée (pyridine hydrogénée ionisée).



**FIGURE 3.40** – Rapport de branchement de  $\text{PyrH}_p^+$  ( $p = -1, 0, 1$ ) et de l'ensemble des autres voies de dissociation mesurées lors de CID sur  $\text{PyrH}_p^+(\text{H}_2\text{O})$  ( $p = -1, 0, 1$ ) à  $95 \times 10^3$  m/s

Nous observons que pour les trois espèces de pyridine, il est plus probable de fragmenter la pyridine que de perdre la molécule d'eau neutre sans fragmentation de la pyridine. L'efficacité de détection attendue dans le cas de la perte de la molécule d'eau neutre est inférieure de 25% à celle des autres voies de dissociation et cette différence ne peut expliquer à elle seule l'écart entre les rapports de branchement obtenus. De plus, les collisions s'étant produites à la même vitesse, la même variation d'efficacité est attendue pour les trois dissociations mesurées.

On observe une nette différence entre la pyridine déshydrogénée où la pyridine sera fragmentée dans 8 dissociations sur 10, et la pyridine ionisée et protonée, où la pyridine sera fragmentée dans 7 cas sur 10. Ainsi, la perte d'un hydrogène de la part de la molécule de pyridine (passage de  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  à  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) fragilise la molécule.

#### 3.4.2.1.1.2 Effet sur la production des fragments chargés

Les spectres de fragmentation de  $\text{PyrH}^+(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Pyr}^+(\text{H}_2\text{O})$  et  $(\text{Pyr} - \text{H})(\text{H}_2\text{O})$  présentés sur la figure 3.33 montrent le comportement suivant pour le fragment chargé azoté : nous avons vu précédemment que ce fragment azoté chargé formé lors de la dissociation de la pyridine déshydrogénée était identique à celui formé lors de la dissociation de la molécule de pyridine protonée (fragment chargé de masse 28 dans les deux cas contre un fragment chargé de masse 27 dans le cas de la pyridine ionisée). Ce comportement est également vérifié pour le fragment de masse 53 qui est présent dans le cas de la pyridine déshydrogénée de même que dans le cas de la pyridine protonée alors qu'un fragment de masse 52 est détecté dans le cas de la pyridine ionisée.

Si par analogie avec la pyridine protonée nous associons le fragment chargé de masse à  $\text{C}_4\text{H}_4\text{H}^+$ , un atome d'hydrogène de la molécule d'eau doit se réarranger avec la molécule de pyridine pour expliquer sa formation, la pyridine déshydrogénée ne possédant que quatre atomes d'hydrogène. L'explication



la plus probable est alors que ce fragment est sous la forme  $C_3H_3N^+$ . La présence de ce fragment expliquerait aussi que le fragment chargé  $C_3H_3^+$  de masse 39 soit détecté de manière plus abondante dans le cas de la pyridine déshydrogénée. La dissociation induite par collision de la seule molécule de pyridine déshydrogénée permettrait, si le fragment chargé de masse 53 était détecté, de confirmer cette explication. Dans tous les cas, ces résultats montrent que le ou les mécanismes de fragmentation de la pyridine déshydrogénée diffèrent de ceux observés pour les deux autres espèces de pyridine.

En ce qui concerne le fragment de masse 28, seuls deux atomes d'hydrogène sont mis en jeu, et cela ne permet pas d'écarter, si nous associons cette masse au fragment  $HCNH^+$ , un réarrangement interne de la pyridine ou l'existence d'isomère, comme dans le cas de la pyridine ionisée. C.H. Depuy et al [115] ainsi que M. Meot-Ner et S.A. Kafafi [116] ont montré que la position para de la pyridine était la plus susceptible d'être la cible d'une déprotonation. B.S. Schafman et P.G. Wethold [117] ont même récemment quantifié que 70% à 80% des déprotonations avaient lieu à cette position (cf. figure 3.41).

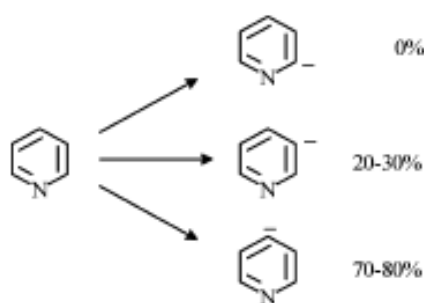


FIGURE 3.41 – Probabilité des différents emplacements du site déprotoné de la pyridine

Toutefois, S. Yao et al [118] ont calculé les différentes structures de la pyridine déshydrogénée, et ont montré que la structure la plus stable résultait de la perte de l'atome d'hydrogène situé en ortho (cf. figure 3.42).

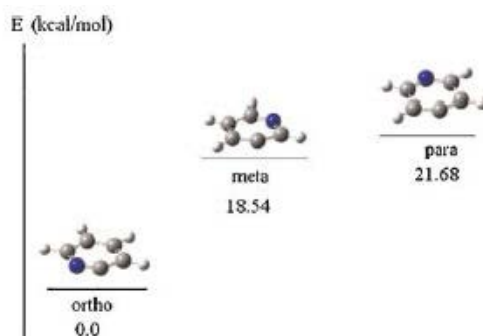


FIGURE 3.42 – Energie des différents isomères de pyridine déshydrogénée ionisée, S. Yao et al [118]

Ainsi, considérant que les atomes d'hydrogène présents dans la molécule sont éloignés de l'atome d'azote et que les mécanismes de fragmentation diffèrent de ceux observés pour les pyridine ionisée et protonée, il est peut être plus probable d'associer le fragment de masse 28, dans le cas de la pyridine déshydrogénée, à  $C_2H_4^+$ .

### 3.4.2.1.2 Rapport de branchement issu des CID sur $\text{PyrH}^+$ et $\text{Pyr}^+$ isolée et associée à une et deux molécules d'eau

Le doublet libre de l'atome d'azote est la seule cible potentielle à une protonation de la pyridine. Toutefois, il peut arriver qu'une molécule présente plus d'un site susceptible d'accepter un proton. Ainsi, à titre d'exemple, nous pouvons vérifier que nos mesures de dissociation permettent de retrouver cette position du proton sur la molécule de pyridine. Les rapports de branchement ont été calculés en ajustant les pics des spectres de fragmentation par des gaussiennes. Le rapport de branchement d'un fragment donné est donné par le rapport de l'intégrale du pic correspondant et du nombre total d'événements de dissociation présents dans le spectre. A cette vitesse ( $95 \times 10^3 \text{ m/s}$ ) l'efficacité de détection est la même pour les voies de dissociation considérée (soit la formation de  $\text{HCN}^+$  et  $\text{C}_4\text{H}_4^+$  pour la pyridine ionisée isolée et associée à une et deux molécules d'eau, et la formation de  $\text{HCNH}^+$  et  $\text{C}_4\text{H}_4\text{H}^+$  pour la pyridine protonée isolée et associée à une et deux molécules d'eau). Les barres d'erreur sont données par la reproductibilité des mesures et sont de 10%.

Les figures 3.43 et 3.44 présentent respectivement les rapports de branchement de  $\text{C}_4\text{H}_4\text{H}^+$  ( $\text{C}_4\text{H}_4$ ) et  $\text{HCNH}^+$  ( $\text{HCN}^+$ ) lors de la dissociation d'agrégats mixtes composés de pyridine protonée (ionisée) et associée à zéro, une et deux molécules d'eau.

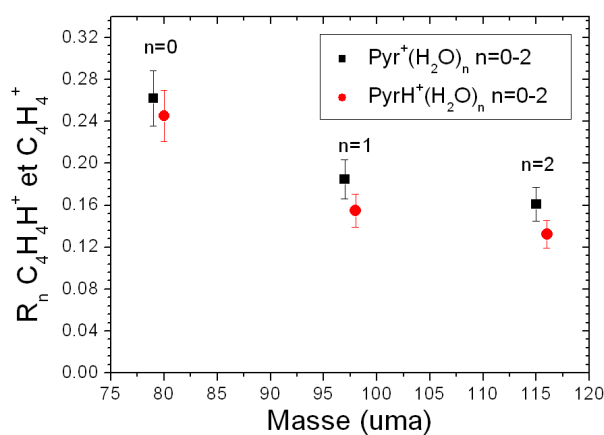


FIGURE 3.43 – Rapport de branchement de production du fragment  $\text{C}_4\text{H}_4\text{H}^+$  provenant de  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0,1,2$ ) et de  $\text{C}_4\text{H}_4^+$  provenant de  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0,1,2$ )

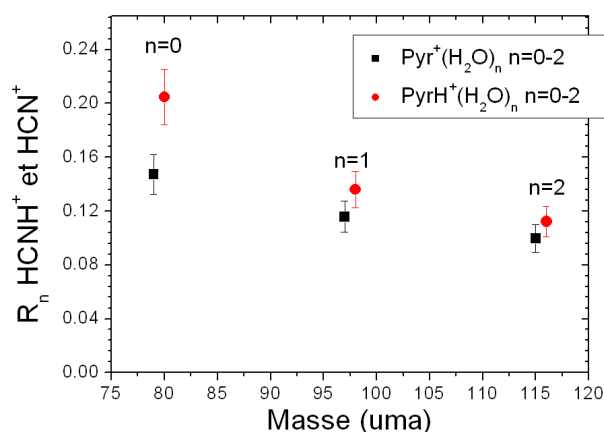


FIGURE 3.44 – Rapport de branchement de production du fragment  $\text{HCNH}^+$  provenant de  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0,1,2$ ) et de  $\text{HCN}^+$  provenant de  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0,1,2$ )

Nous observons que le fragment protoné  $C_4H_4H^+$  est systématiquement produit de manière moins importante que le fragment correspondant ( $C_4H_4^+$ ) issu de la pyridine ionisée. A l'inverse, le rapport de branchement du fragment de masse 28 ( $HCNH^+$ ) issu de la pyridine protonée est systématiquement supérieur à celui de masse 27 ( $HCN^+$ ) issu de la pyridine ionisée. Ces résultats indiquent que le proton est plutôt situé du côté de l'atome d'azote qu'en position meta ou para.

Comme nous savons que le proton est situé sur l'atome d'azote, ces résultats permettent aussi de confirmer l'hypothèse que le fragment chargé de masse 27 dans le cas de la pyridine ionisée et de masse 28 dans le cas de la pyridine protonée sont bien de la forme  $HCN^+$  (ou  $HCNH^+$ ) plutôt que  $C_2H_3^+$  (ou  $C_2H_4^+$ ).

### 3.4.3 Expériences de CID sur la pyridine protonée solvatée : effet de la solvation

#### 3.4.3.1 Effet de la solvation sur l'affinité protonique

Si notamment L. Sacconi et al [119] et C.L. Liotta et al [120] ont mesuré les enthalpies d'ionisation de la pyridine en solution, son étude en phase gazeuse a également fait l'objet de plusieurs études. A la fin des années 1970, D.H. Aue et al. [121], E.M. Arnett et al [122] et W.R. Davidson et al [123] ont ainsi déterminé l'enthalpie de protonation de la pyridine et de pyridine substituée. P.D. Thomas et R.J.S. Morrison ont plus récemment mesuré l'effet de la méthylation sur cette grandeur [124], alors que H.T. Le et al [125] ont étudié l'effet de l'halogénéation.

Les faisceaux obtenus lors de nos expériences nous permettent d'étudier, à notre connaissance, d'une manière nouvelle pour la pyridine, l'affinité protonique de cette molécule en phase gazeuse.

Nous avons pour cela effectué des expériences de dissociation induite par collision sur les agrégats mixtes  $C_5H_5NH^+(H_2O)_n$  ( $n=0-5$ ).

Les spectres mesurés concernant la pyridine protonée pure et celle associée à une molécule d'eau sont présentés sur la figure 3.45.

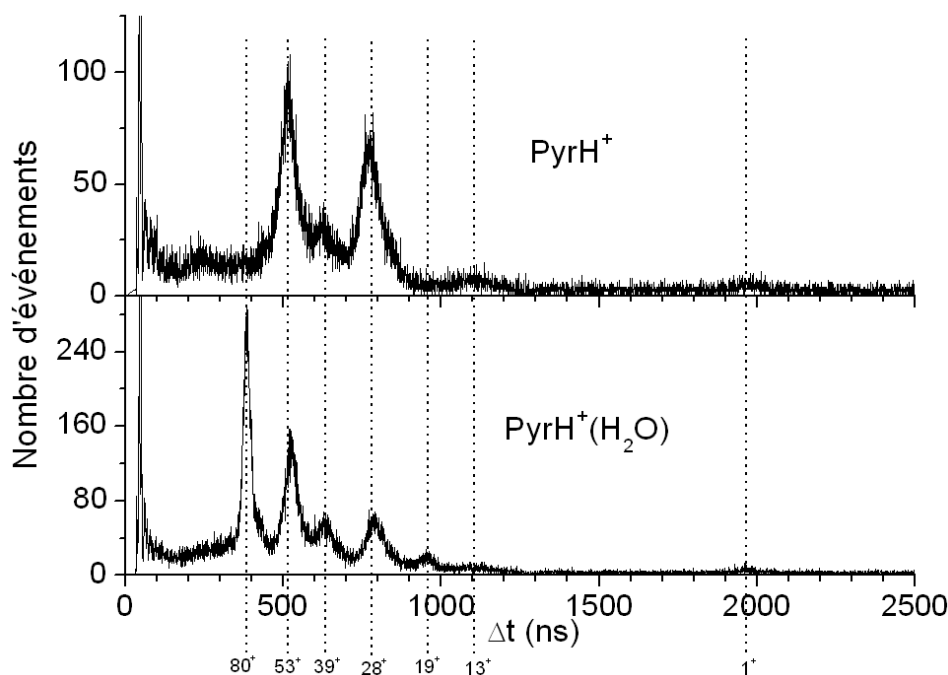


FIGURE 3.45 – Spectre de fragmentation des agrégats protonés mixtes  $PyrH^+(H_2O)_n$ ,  $n=0-1$

Lorsque une molécule d'eau est associée à la pyridine protonée, deux pics supplémentaires apparaissent, l'un à la masse  $80^+$  et l'autre à la masse  $19^+$ . Le premier est associé à la perte de la molécule d'eau (et donc à la formation du fragment chargé correspondant  $C_5H_5NH^+$ ) et le second à la formation de la molécule d'eau protonée  $H_3O^+$  (et donc à la perte du fragment neutre  $C_5H_5N$ ). Il s'agit donc du même processus de dissociation, le proton allant avec la pyridine dans un cas et avec la molécule d'eau dans l'autre.

La figure 3.46 présente les spectres de fragmentation obtenus lors de la dissociation d'agrégats mixtes  $C_5H_5NH^+(H_2O)_n$  ( $n=2-5$ ). Tout d'abord, comme pour les spectres d'agrégats d'eau purs, on note l'apparition des pics correspondant à la perte d'une, deux, trois, quatre, ou cinq molécules d'eau neutres. Ensuite, comparativement aux spectres de fragmentation de la pyridine protonée pure et associée à une molécule d'eau, on note la disparition du pic correspondant à la formation de la masse  $13^+$  associée à l'espèce  $CH^+$ . Enfin, on note l'apparition d'un nouveau pic à la masse  $37^+$ , associé au dimère d'eau protoné  $H^+(H_2O)_2$ . Aucun agrégat d'eau protoné de masse supérieure n'est détecté lors de ces fragmentations. On peut également noter qu'aucun fragment de pyridine chargé associé à une ou plusieurs molécules d'eau n'est détecté.

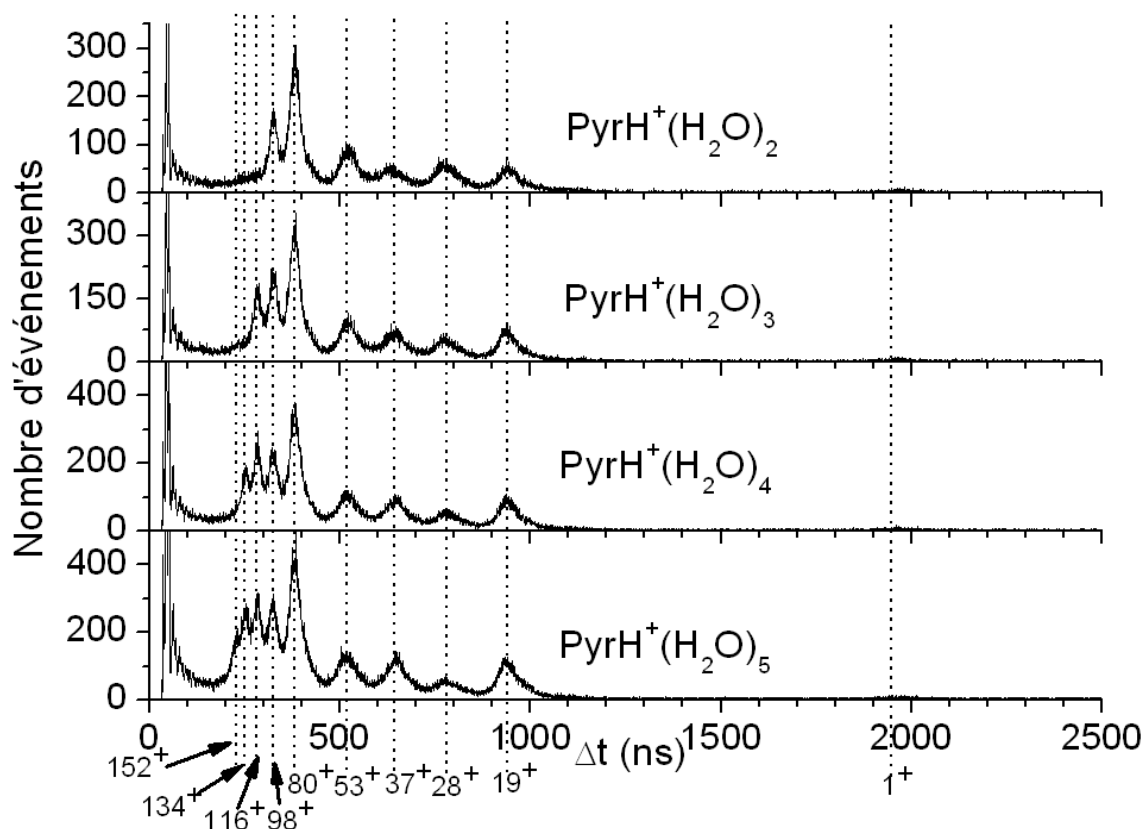
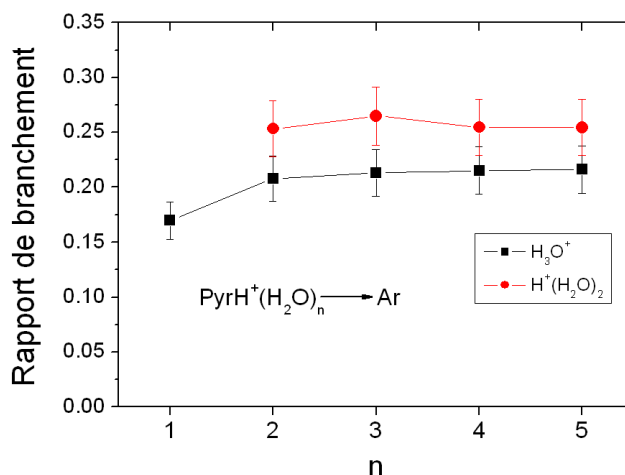


FIGURE 3.46 – Spectre de fragmentation des agrégats protonés mixtes  $PyrH^+(H_2O)_n$ ,  $n=2-5$

Nous avons comparé les rapports de branchement de  $H_3O^+$  et de  $C_5H_5NH^+$  afin de comparer leur affinité protonique. Nous ne prenons ainsi pas en compte les événements conduisant à la fragmentation de la pyridine, ou les événements correspondant à la perte d'une partie du solvant. Nous comparons, lorsque les deux molécules se séparent, si le proton part avec l'une ou l'autre. Les efficacités attendues pour ces deux voies de dissociation sont identiques, hormis dans le cas de l'agrégat incident  $C_5H_5NH^+(H_2O)$ . Dans ce cas, l'efficacité de détection attendue de la molécule d'eau neutre

est inférieure de 25% à celles des autres voies. Le rapport de branchement de  $C_5H_5NH^+$  est alors sous-estimé pour cet agrégat incident. Pour l'ensemble des autres rapports de branchement, l'efficacité attendue est la même. La figure 3.47 compare les rapports de branchement de  $H_3O^+$  (soit le proton sur une molécule d'eau plutôt que sur la pyridine) et de  $H^+(H_2O)_2$  (soit le proton sur le dimère d'eau) à celui de  $C_5H_5NH^+$ , lorsque le nombre de molécules d'eau dans l'agrégat mixte augmente. Nous avons tracé le rapport  $\frac{R_{H_3O^+}}{R_{H_3O^+} + R_{C_5H_5NH^+}}$  d'une part, et  $\frac{R_{H^+(H_2O)_2}}{R_{H^+(H_2O)_2} + R_{C_5H_5NH^+}}$  d'autre part.



**FIGURE 3.47** – Rapport de branchement de  $H_3O^+$  et  $H^+(H_2O)_2$  comparés à celui de  $C_5H_5NH^+$  lors de la dissociation induite par collision à  $95 \times 10^3 m/s$  de  $C_5H_5NH^+(H_2O)_n$   $n=1-5$  sur une cible d'argon

Nous observons tout d'abord, lorsqu'une seule molécule d'eau est présente dans l'agrégat, lors de la perte d'une molécule d'eau, que le proton part avec l'eau dans 17% des cas (ce pourcentage pouvant être surestimé du à l'efficacité). L'affinité protonique de la pyridine est donc supérieure à celle de l'eau.

On observe que la présence de deux molécules d'eau augmente sensiblement la probabilité d'observer le proton sur une molécule d'eau (21% contre 17% pour une molécule d'eau), et qu'elle est ensuite quasiment inchangée par l'ajout de molécules d'eau supplémentaires. Ces résultats sont basés sur une même efficacité pour chaque voie de dissociation, et si la variation de détection de 25% pour l'agrégat  $n=1$  est avéré, la variation entre  $n=1$  et  $n=2$  doit être encore plus prononcée.

Nous observons qu'il est toujours plus probable d'observer le dimère d'eau protoné que le monomère protoné, la même efficacité étant attendue pour ces deux voies de dissociation. Ces résultats ont toutefois été obtenus sous l'hypothèse que l'ensemble du pic situé autour de la masse 37 est uniquement composé du dimère d'eau. La séparation des fragments chargés de notre temps de vol ne peut permettre d'exclure la présence d'un fragment chargé de masse 39 ce qui conduirait à une surestimation du rapport de branchement du dimère d'eau protoné, ce qui pourrait expliquer que ce rapport est systématiquement supérieur à celui de  $H_3O^+$ .

Nous n'observons jamais d'agrégat d'eau protoné composé de plus de deux molécules d'eau. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat : soit les molécules d'eau présentes dans l'agrégat entourent la molécule et il n'y a pas plus de deux molécules présentes autour du proton, soit les molécules d'eau se présentent sous la forme d'un agrégat de molécules, et le proton n'est jamais présent parmi ces molécules d'eau.

Cette discussion fait l'objet du paragraphe suivant.

### 3.4.3.2 Informations sur la localisation du solvant dans l'agrégat

De nombreuses études théoriques sur les liaisons hydrogènes de l'agrégat pyridine-eau ont été menées. La plupart portent sur un agrégat comportant une seule molécule d'eau. A. Dkhissi et al [126], Z.L. Cai et al [127], K.V. Berezin et al [128] ainsi que I. Pápai et G. Jancsó [129] ont ainsi étudié ce système en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. T. Malaspina et al [130] ont eux utilisés des méthodes Monte-Carlo.

Le dispositif expérimental et les expériences menées nous permettent d'obtenir des indications fortes sur l'emplacement des molécules de solvant autour de la pyridine. Les rapports de branchement concernant les pertes de molécules d'eau neutres sont présentés sur la figure 3.48. Les barres d'erreur sont égales à 10% et sont données par la reproductibilité des mesures. Notons que l'efficacité attendue pour les pertes de deux, trois et quatre molécules d'eau sont identiques. L'efficacité attendue associée à la perte d'une molécule d'eau est inférieure de 25% à ces dernières.

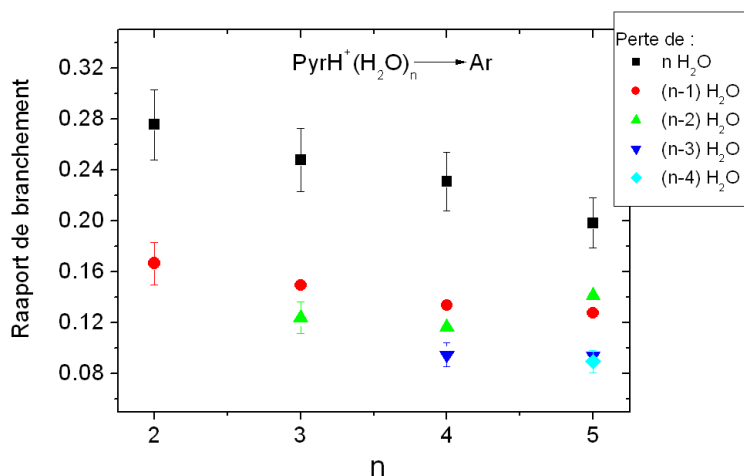


FIGURE 3.48 – Rapport de branchement de perte de  $n$  molécules d'eau lors de la dissociation induite par collision d'agrégats mixtes  $\text{PyrH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-5$ )

On remarque qu'il est toujours plus probable pour l'agrégat de perdre l'intégralité des molécules de solvant qu'une seule, deux, trois, ou quatre, lors de la collision. Ceci semble indiquer que les molécules de solvant sont localisées au même endroit sur l'agrégat, et non chacune liée à un atome d'hydrogène d'un atome de carbone différent comme suggéré par M.R. Zakin et al [131] (cf. figure 3.49).

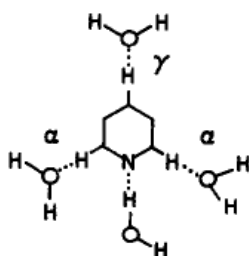


FIGURE 3.49 – Complexe pyridine-eau. Trois points signifient une liaison hydrogène, M.R. Zakin et al. [131]

L'utilisation de la spectrométrie de masse couplée à la mesure du nombre de fragments permettrait d'obtenir des informations complémentaires sur ce point. Il serait en effet possible de déterminer dans

quelles proportions les molécules d'eau détectées arrivent sous forme d'un ou plusieurs agrégats ou sous forme de molécules séparées (cf. 3.2.2 p.77).

L'étude des rapports de branchement des fragments de pyridine protonés en fonction du nombre de molécules de solvant peut nous renseigner sur l'emplacement de celui-ci dans l'agrégat. Ainsi, la figure 3.50 présente les rapports de branchement de  $HCNH^+$  (masse  $28^+$ ) et  $C_4H_4H^+$  (masse  $53^+$ ) pour une molécule de pyridine protonée entourée de une à cinq molécules d'eau. Les efficacités attendues associées à ces deux voies de dissociation sont identiques. Les barres d'erreur sont données par la reproductibilité des mesures et sont égales à 10%.

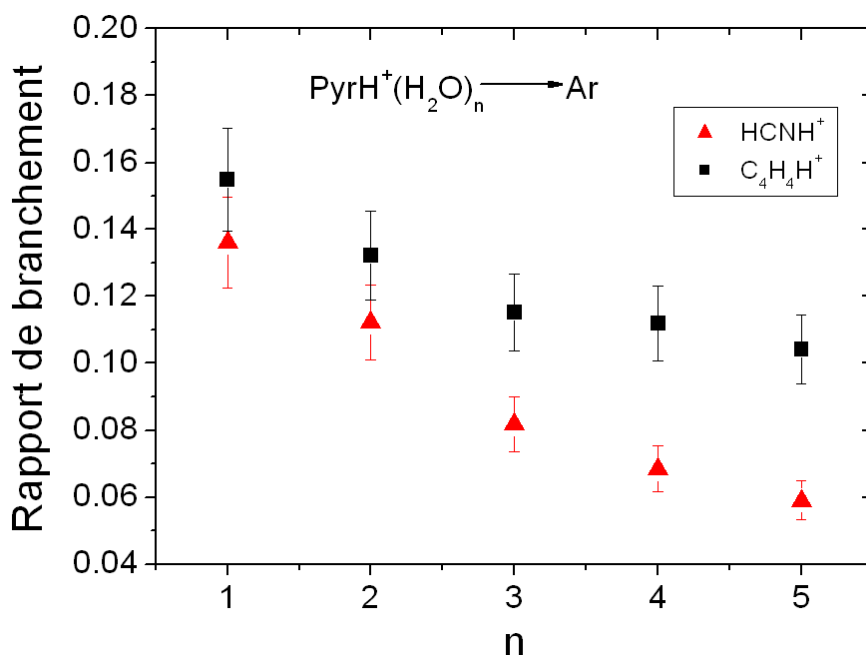
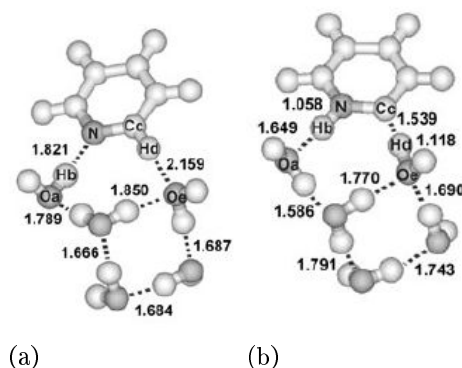


FIGURE 3.50 – Rapport de branchement de  $H_2CN^+$  (masse 28) et  $C_4H_4H^+$  (masse 53) pour les agrégats  $PyrH^+(H_2O)_n$  ( $n=0-5$ )

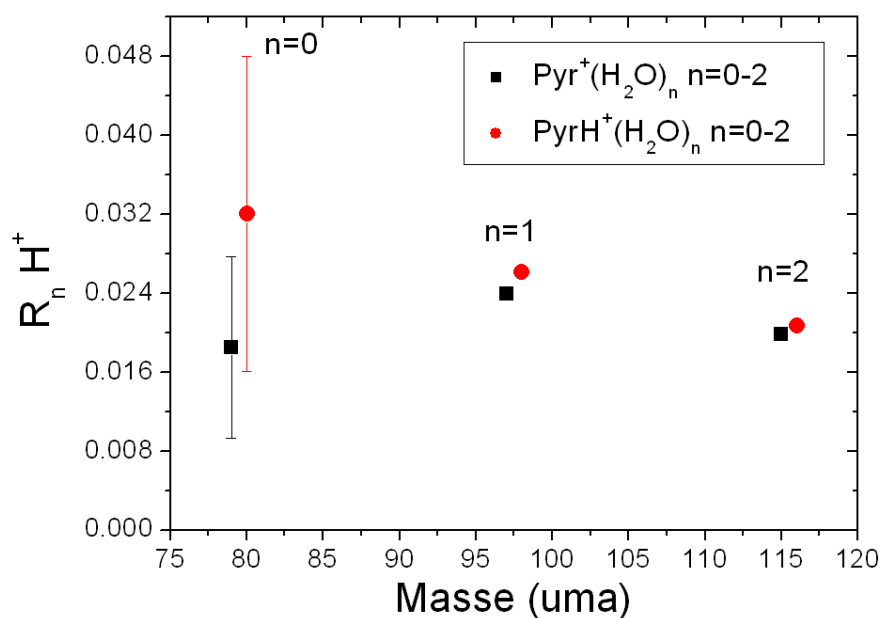
On voit clairement diminuer la production de  $HCNH^+$  comparativement au fragment  $C_4H_4H^+$ . Si on considère que la présence de molécules d'eau autour d'un site particulier va diminuer la probabilité, lors de la dissociation, de former un fragment constitué de ce seul site, ces résultats suggèrent la présence du solvant autour de l'atome d'azote plutôt qu'en position meta ou para. Nos mesures vont ainsi dans le même sens que les structures calculées par M.C. Sicilia et al. [132] et présentées sur la figure 3.51.

Nos résultats sont cohérents à la fois avec les observations faites sur l'emplacement du proton sur la pyridine protonée au niveau de l'atome d'azote, une molécule d'eau se liant ensuite sur ce proton par liaison hydrogène, et avec notre hypothèse initiale suggérant que le fragment chargé de masse 28 était  $HCNH^+$  plutôt que  $C_2H_4^+$ .

On retrouve donc les molécules d'eau et la molécule de pyridine de part et d'autre du proton présent dans l'agrégat. On peut supposer qu'il va devenir de moins en moins accessible lorsque le nombre de molécules de solvant va augmenter, et que son rapport de branchement va coïncider, quand un grand nombre de molécules d'eau est mis en jeu, avec celui de la pyridine ionisée. La figure 3.52 compare les rapports de branchement du proton dans le cas de l'agrégat protoné et simplement ionisé. Les efficacités attendues sont identiques et les barres d'erreur sont données par la reproductibilité des mesures et sont égales à 50%.



**FIGURE 3.51** – (a) Valeurs des distances (en angströms) les plus significatives concernant  $\text{Pyr}(\text{H}_2\text{O})_5$ ; (b) Valeurs des distances (en angströms) les plus significatives concernant la structure obtenue pour l'agrégat  $\text{PyrH}^+(\text{H}_2\text{O})_5$  M.C. Sicilia et al., [132])



**FIGURE 3.52** – Rapport de branchement de  $\text{H}^+$  issu de la dissociation de  $\text{PyrH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  et  $\text{Pyr}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-2$ )

Nous observons, dans le cas de la molécule isolée ( $n=0$ ) que le rapport de branchement de production du proton est très supérieur à celui de la pyridine ionisée. Le fait de protoner la molécule augmente fortement (pratiquement d'un facteur deux) la probabilité de détecter  $\text{H}^+$ .

Nous observons également que, lorsque le nombre de molécules d'eau augmente, le rapport de branchement du proton provenant de la dissociation de l'agrégat mixte de pyridine protonée et d'eau tend vers celui observé dans le cas de la dissociation de la pyridine ionisée. Ce résultat conforte les résultats précédents.

Ainsi :

- les molécules d'eau sont localisées au même endroit sur l'agrégat ;
- les molécules d'eau sont présentes au niveau du proton situé sur l'atome d'azote de la pyridine ;
- si la solvation du dimère protoné de pyridine est différente de celle des pyridines ionisées et

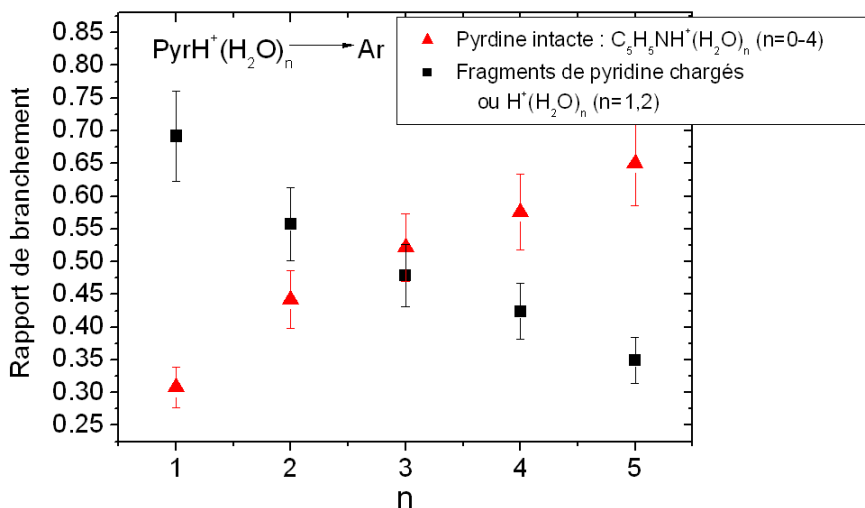


protonées (cf. p.106), alors les molécules d'eau ne doivent pas être localisées au même endroit dans le cas du dimère.

### 3.4.3.3 Détermination de la taille apparente de la molécule

Les mesures de CID effectuées sur les agrégats mixtes pyridine protonée-eau permettent également une estimation de la taille apparente de la molécule de pyridine, molécule aromatique donc quasiment plane.

Nous avons mesuré, lorsqu'une collision se produit, la probabilité pour que l'impact se situe sur la (les) molécule(s) de solvant ou sur la pyridine. Pour ce faire, les hypothèses suivantes ont été prises : la détection de fragments chargés issus de la pyridine ou des agrégats d'eau protonés (monomère et dimère) implique une collision sur la pyridine ; la détection de pyridine protonée pure ou associées à des molécules de solvant implique une collision sur les molécules d'eau. Les rapports de branchement de production des fragments de pyridine sont ainsi comparés aux rapports de branchements de production de pyridine intacte. Les efficacités attendues sont identiques pour l'ensemble des voies de dissociation, hormis celles correspondant à la perte d'une molécule d'eau qui est sous-estimée de 25%. Les résultats sont présentés sur la figure 3.53 et une même efficacité de détection est considérée pour l'ensemble des voies de dissociation.



**FIGURE 3.53** – Comparaison entre le rapport de branchement de  $C_5H_5NH^+(H_2O)_n$  ( $n=0-4$ ) et des autres rapports obtenus lors de collision sur les agrégats  $C_5H_5NH^+(H_2O)_n$  ( $n=1-5$ )

D'après cette figure, lorsque trois molécules d'eau (masse 54) sont présentes dans l'agrégat, il est quasiment aussi probable d'effectuer une collision sur le solvant que sur la pyridine (masse 80). La pyridine présenterait donc un volume apparent proche de celui formé par un agrégat de trois molécules d'eau. Lorsque le nombre de molécules d'eau augmente, il devient alors plus probable d'effectuer une collision sur le solvant que sur la molécule de pyridine. Lors de la présence de cinq molécules d'eau dans l'agrégat, il y a ainsi 35% des événements de collision vont entraîner une fragmentation de la pyridine protonée et 65% des événements seront liées à la perte d'une ou plusieurs molécules d'eau.

### 3.4.4 Taux de dissociation des agrégats mixtes protonés et du dimère de pyridine protoné

Les mesures de dissociation induites par collision sur les agrégats mixtes de pyridine protonée et d'eau ( $\text{PyrH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$   $n = 0 - 5$ ) permettent les mesures de taux de dissociation de chacun de ces agrégats incidents.

Nous avons également effectué des mesures de dissociation induite par collision sur le dimère de pyridine protonée, dont le spectre de fragmentation obtenu est présenté sur la figure 3.54.

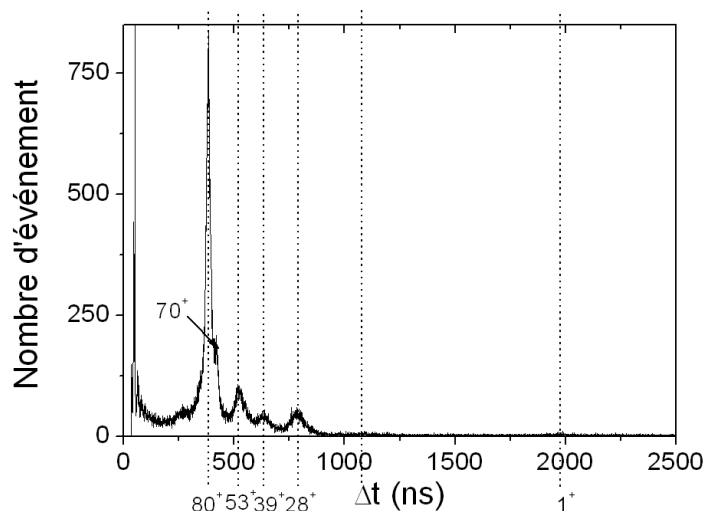


FIGURE 3.54 – Spectre de fragmentation  $\text{Pyr}_2\text{H}^+$

On observe la présence d'un processus de dissociation majoritaire associé à la production d'une masse  $80^+$  associée à la dissociation de l'agrégat en une molécule de pyridine protonée ( $80^+$ ) et d'une molécule de pyridine neutre. On retrouve également les pics correspondants à la dissociation d'une molécule de pyridine ( $53^+$ ,  $39^+$  et  $23^+$ ). Le pic correspondant à une masse  $70^+$  n'est actuellement associé à aucune voie de dissociation. Des mesures complémentaires devraient être effectuées afin de déterminer s'il s'agit d'un artefact ou d'une réelle voie de dissociation.

Les taux de dissociation du dimère de pyridine protoné et des agrégats mixtes de pyridine protonée et d'eau ont été déterminés de la même manière que pour les agrégats d'eau : la valeur de référence pour chacun des taux de dissociation est celle associée au taux de dissociation de  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$  et les barres d'erreur sont liées à la variation de la pression du gaz dans la zone de collision.

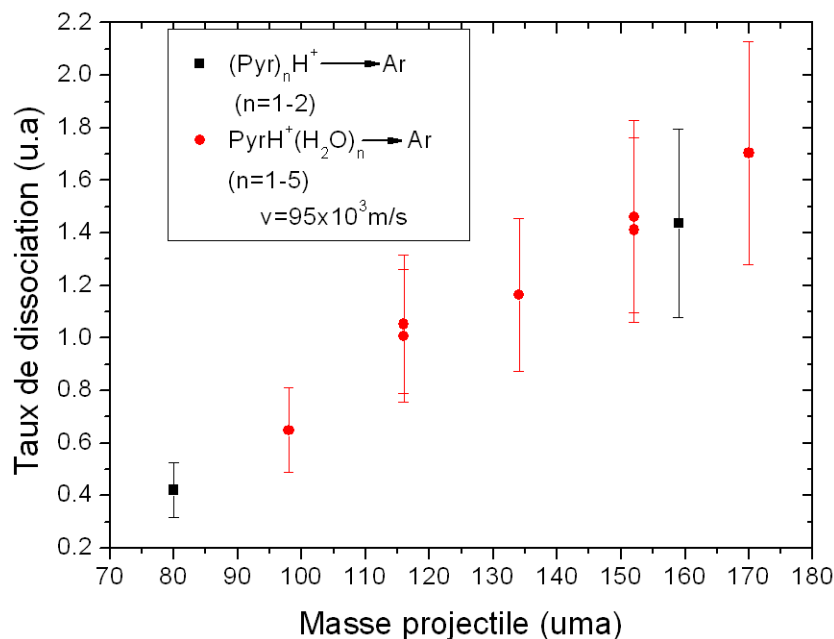
Les efficacités de détection attendues de chacune des voies de dissociation sont du même ordre que l'efficacité de détection des agrégats incidents. Seule la voie de dissociation concernant la perte d'une molécule d'eau est sous-estimée de 25%. Ces différents taux de dissociation sont présentés sur la figure 3.55 et une même efficacité de détection est considérée pour l'ensemble des événements.

Nous observons que le taux de dissociation augmente lorsque la taille de l'agrégat incident augmente.

Ces mesures permettent également de retrouver le résultat déterminé précédemment, concernant la taille apparente de la molécule de pyridine.

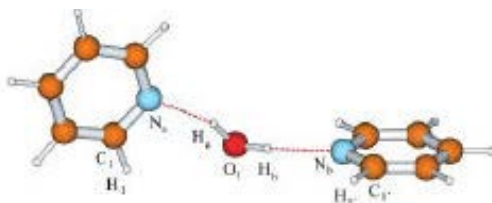
La dissociation de référence pour ces mesures de taux de dissociation est celle de l'agrégat d'eau protoné  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ . On observe sur la figure 3.55 que le taux de dissociation de la pyridine protonée associée à deux molécules d'eau est identique à celui de l'agrégat  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ . Cela revient à dire que le volume apparent de la pyridine est proche de celui constitué par trois molécules d'eau. Nous retrouvons bien, de façon totalement indépendante, le résultat déterminé précédemment (par comparaison des

rapports de branchement interne du spectre de dissociation de la pyridine protonée associée à deux molécules d'eau).



**FIGURE 3.55** – Taux de dissociation relatif des agrégats  $\text{PyrH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-5$ ) ainsi que de  $(\text{Pyr})_2\text{H}^+$ . Le taux de dissociation de  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$  constitue le taux de référence.

On pourrait s'attendre alors à ce que le dimère de pyridine protonée présente une section efficace proche de celle de la pyridine protonée associée à trois molécules d'eau. Nos résultats montrent toutefois que le taux de dissociation du dimère de pyridine protoné est proche de celui de la pyridine protonée associée à quatre molécules d'eau. Le volume apparent du dimère de pyridine protonée est ainsi supérieur à celui attendu. Cette augmentation du volume apparent peut s'expliquer par la géométrie présentée sur la figure 3.56 (un proton étant à la place de la molécule d'eau dans notre cas). D'après cette structure, les molécules de pyridine présentes dans l'agrégat ne sont pas dans le même plan ce qui augmente le volume apparent de l'agrégat. Une structure identique pour le dimère de 4-aminopyridine a également été mise en évidence par J. Rozière et al [133] ainsi que par M.F. Rode et A.L. Sobolewski dans le cas du complexe pyrrole-pyridine [134].



**FIGURE 3.56** – Géométrie optimisée du dimère de pyridine associée à une molécule d'eau, S. Schlücker et al [135]

Nos mesures permettent non seulement d'avoir une estimation de la taille apparente d'une molécule mais aussi d'avoir des informations sur la conformation d'un agrégat constitué de ces molécules.

Nous avons produits trois types de pyridine, chacune étant ionisée, de masse 78, 79 et 80. Chaque pyridine diffère de la précédente par la présence d'un atome d'hydrogène supplémentaire. Chacune d'elle peut être associée à un nombre contrôlé de molécules d'eau.

La réalisation de spectres de masse a permis de mettre en évidence que la solvation de la pyridine ionisée et de la pyridine protonées étaient similaires et différait de la solvation du dimère protoné de pyridine.

Les résultats des mesures de CID sur la molécule de pyridine ionisée peuvent être expliqué par un réarrangement électronique aussi bien que par la présence d'un isomère distonique de cette molécule, alors que seul un réarrangement électronique peut expliquer les résultats obtenus sur la molécule de pyridine protonée.

Des mesures de CID ont été effectuées sur les trois types de pyridine associées chacune à une molécule d'eau. Les résultats indiquent que, si un fragment chargé associé à la molécule d'eau protonée est détecté dans le cas de la pyridine ionisée et de la pyridine protonée, ce fragment n'est jamais détecté dans le cas de la pyridine déshydrogénée. Ces mêmes résultats indiquent que, à la suite d'une collision, la pyridine déshydrogénée est moins stable que les deux autres espèces de pyridine. Un mécanisme de fragmentation différent de celui de la pyridine protonée et ionisée est mis en évidence dans le cas de la pyridine déshydrogénée.

La présence d'un nombre contrôlé de molécules d'eau a permis de retrouver, en phase gazeuse, que l'affinité protonique de la pyridine est supérieure à celle de l'eau.

Aucun agrégat d'eau chargé supérieur au dimère protoné n'est détecté lorsque le nombre de molécules d'eau présentes dans l'agrégat varie de 2 à 5, le dimère d'eau protoné étant mesuré préférentiellement au monomère.

La perte de l'ensemble des molécules d'eau est toujours plus probable que la perte d'un nombre partiel de molécules d'eau. Ces résultats indiquent que les molécules d'eau sont localisées au même endroit sur la molécule de pyridine protonée.

Ces molécules d'eau se trouvent au niveau du proton présent au niveau de l'atome d'azote de la pyridine.

La taille apparente de la molécule de pyridine a été estimée de deux manières différentes et indépendantes. Elle correspond à un volume proche de celui de trois molécules d'eau.

La mesure du taux de dissociation a permis retrouver que les deux molécules présentes dans le dimère de pyridine ne sont pas dans le même plan.



# Conclusion

La compréhension de l'irradiation à l'échelle du nanomètre dans les systèmes biomoléculaires nécessite l'observation de caractéristiques nouvelles auxquelles les développements techniques actuels nous permettent d'accéder. Le travail de thèse a été centré sur la réalisation d'un dispositif associant la production de faisceaux d'agrégats moléculaires intenses et une nouvelle méthode d'analyse en spectrométrie de masse tandem.

Les faisceaux d'agrégats sélectionnés en masse sont obtenus par l'association d'une source d'agrégats moléculaires et d'un spectromètre de masse, l'un et l'autre ayant été développés pour ce nouveau dispositif. Les agrégats moléculaires ionisés sont obtenus par impact électronique sur des agrégats neutres formés par détente sous vide d'une vapeur constituée d'un gaz porteur, de vapeur d'eau et, suivant le faisceau à produire, d'autres molécules.

Le spectromètre de masse de type électrostatique-magnétique associe un secteur électrostatique hémisphérique, un électro-aimant et des ensembles de quadripôles dans une configuration à double focalisation assurant une bonne résolution et une bonne transmission. La résolution en masse obtenue pour des fentes ouvertes au maximum est de 1/181 et elle est proche de la valeur théorique (1/187) prévue pour des fentes de sélection de largeur 1mm. L'énergie des agrégats formés est connue à mieux que 0.3% près dans les conditions actuelles de fonctionnement.

Le dispositif de contrôle commande réalisé sous Labview s'appuie notamment sur la visualisation des profils du faisceau sur les chambres à fils. Ce dispositif a été conçu et mis en oeuvre afin de permettre l'obtention de faisceaux intenses sélectionnés en masse et en énergie pour une grande variété d'agrégats moléculaires : des faisceaux d'agrégats d'eau protonés constitués d'une à trente neuf molécules d'eau, des faisceaux d'agrégats mixtes constitués d'une molécule de pyridine et jusqu'à quinze molécules d'eau ont été produits. Les agrégats produits sont principalement des agrégats moléculaires protonés.

Ces faisceaux ont été mis en oeuvre pour pouvoir observer les conséquences de l'irradiation dans un nanosystème moléculaire. En s'appuyant sur cette sélection en masse qui intervient avant l'interaction, un nouveau dispositif de détection a été construit, pour observer les produits de l'interaction. Ce dispositif allie l'utilisation d'un spectromètre de masse par temps de vol (TOF) avec deux systèmes d'acquisition, dont un utilisant un Convertisseur Analogique Numérique (ADC : Analog-Digital Converter) rapide (8Géchant/sec).

La méthode est basée sur l'observation événement par événement : pour chaque agrégat incident, les fragments neutres et chargés résultant de l'interaction sont détectés sur un seul et même détecteur, mais dispersés temporellement selon leur masse pour les fragments chargés et selon l'énergie cinétique de dissociation pour les fragments neutres [136]. Les informations disponibles pour les fragments d'un agrégat donné sont étiquetées et référencées à cet agrégat donné, ce qui permet de conserver la corrélation sur les informations disponibles à partir du signal donné par le détecteur. Ceci est répété pour un grand nombre d'agrégats afin d'obtenir de la statistique sur les différentes voies de fragmentation possible. Il faut noter qu'à la différence d'une utilisation classique de la méthode du temps vol, la méthode de détection utilisée ici ne nécessite pas de référence temporelle externe et peut

donc être utilisée sur un faisceau continu.

Deux voies distinctes d'acquisition ont été mises en oeuvre. Avec la première voie de mesure de type TDC (Time Digital Converter), les temps d'arrivée des différents fragments d'un agrégat donné sont numérisés avec une précision de 0.5 ns et étiquetés comme provenant du même agrégat. La deuxième voie de mesure de type ADC numérise l'amplitude du signal provenant du détecteur avec une résolution de 10 bits et à une cadence de 8 GHz pendant la fenêtre temporelle correspondant à la détection des fragments d'un agrégat donné. Ces deux voies d'acquisition fonctionnent en parallèle pendant les mesures. La voie d'acquisition de type ADC contient plus d'information, mais la voie d'acquisition de type TDC est plus rapide pour enregistrer un grand nombre d'événements.

Ces deux voies d'acquisition ont été testées sur les différents faisceaux dans des expériences de dissociation induite par collision sur un atome de gaz rare. Ces expériences, typique de la spectrométrie de masse tandem, contribuent à la caractérisation des agrégats.

De nombreux résultats préliminaires ont été obtenus à partir des données mesurées avec la voie d'acquisition de type TDC. Il faut noter que la comparaison avec les informations disponibles n'est pas directe car les mesures reportés dans la littérature ne sont obtenues que très rarement sur des systèmes sélectionnés en masse. Parmi les résultats, nous mentionnerons :

- Les mesures des taux de détection des fragments chargés pour les agrégats d'eau protonés  $H^+(H_2O)_n$ ,  $n = 2 - 6$  qui indiquent une relative stabilité de l'agrégat  $H^+(H_2O)_4$ , en accord avec d'autres observations.
- La diversité des faisceaux disponibles pour les agrégats mixtes pyridine et eau, avec la pyridine protonée, la pyridine ionisée et la pyridine ionisée déprotonée, constitue un champ d'investigation sur la question de la localisation des molécules de solvant et sur la mobilité du proton dans ces petits systèmes organiques en présence d'eau.

Ces premiers résultats constituent une étape importante pour cibler les mesures qu'il est possible de réaliser avec la voie d'acquisition de type ADC.

Cette deuxième voie d'acquisition permet d'associer à la détection du fragment chargé la mesure du nombre de fragments neutres issus de la dissociation. En effet, la voie d'acquisition de type ADC n'a pas de temps mort pour la détection des fragments issus d'un même agrégat. Elle permet ainsi le comptage du nombre de fragments agrégat par agrégat. La faisabilité de la méthode d'analyse du nombre de fragments associée à la spectrométrie de masse du fragment chargé a été démontrée. Sur l'exemple du trimère d'eau protoné, deux canaux de dissociation ont été mis en évidence : la dissociation en un fragment chargé et deux molécules d'eau individuelles et la dissociation avec production du dimère neutre. La détermination de l'efficacité de détection, actuellement en cours, permettra la mesure du rapport de branchement.

De manière plus générale, au-delà de cet exemple sur le trimère d'eau, l'observation de ces canaux de dissociation est une information sur la masse des fragments neutres, et ouvre des possibilités nouvelles pour déterminer les positions des molécules de solvant autour d'une molécule donnée. La possibilité d'obtenir ces informations dans le contexte d'une technique de spectrométrie de masse tandem est une avancée ouverte à une application industrielle en sciences analytiques.

Enfin, l'ensemble de ce travail montre que le couplage de ce nouveau dispositif aux faisceaux de protons du dispositif DIAM va permettre l'observation directe des radicaux produits par l'irradiation et ouvrir une fenêtre d'observation nouvelle sur la radiolyse de l'eau à l'échelle du nanomètre.

# Annexe

## Caractéristiques optiques de la ligne de faisceau

### Méthode de calcul

La simulation des trajectoires des particules à l'intérieur du spectromètre a été effectuée par J. Hadinger, ingénieur IN2P3 à l'IPNL, avec le programme TRANSPORT. Le lecteur soucieux d'informations complémentaires se reportera avec profit à la référence [18]. Une particule chargée est représentée comme un vecteur à six composantes (positions, angles, et quantité de mouvement) (cf. équation 3.2). Les différents éléments d'optiques de la voie de faisceau sont modélisés par des matrices de transfert  $6 \times 6$  traduisant l'action de cet élément optique sur la trajectoire de la particule (déviation, focalisation etc.). Les nouvelles coordonnées de la trajectoire de la particule sont données par le produit du vecteur initial et de la matrice de transfert.

$$\vec{X}_f = (x, \theta, y, \phi, l, \delta) = R\vec{X}_i \quad (3.2)$$

où  $\vec{X}_f$  est le vecteur à la sortie de l'élément optique considéré,  $R$  la matrice de transfert de cet élément et  $\vec{X}_i$  le vecteur à l'entrée de ce même élément.

- $x$  : représente la position horizontale
- $\theta$  : représente l'angle avec la direction horizontale
- $y$  : représente la position verticale
- $\phi$  : représente l'angle avec la verticale
- $l$  : représente la différence entre la position de la particule et la trajectoire centrale
- $\delta$  :  $\Delta p/p$  représente la variation relative de la quantité de mouvement

Toutes ces coordonnées sont définies relativement à une trajectoire centrale, pour laquelle tous ces paramètres sont égaux à zéro.

Le spectromètre associe un déflecteur électrostatique à un électroaimant permettant une sélection en énergie et en masse des agrégats produits.

La condition de double focalisation s'écrit de la façon suivante :

$$2R_{36e} + \frac{R_{16m}}{R_{11m}} = 0 \quad (3.3)$$

$R_{36e}$  et  $R_{16m}$  étant les éléments de matrices représentant la dispersion latérale de la matrice de transfert électrique et magnétique.  $R_{11m}$  est le terme de grandissement de la matrice de transfert de la section magnétique.



### Défecteur électrostatique

La matrice de transfert associée au défecteur est la suivante :

$$R_e = \begin{pmatrix} -0.52603 & -0.00005 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ -1.99979 & -1.90111 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & -0.00002 & -0.52603 & -0.00005 & 0.00000 & -7.62977 \\ 0.00000 & 0.00000 & -1.90119 & -1.90119 & 0.00000 & -9.99962 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 1.00000 & 1.21180 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 1.00000 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

### Aimant

La matrice de tranfert associée à l'aimant est donnée ci-dessous :

$$R_m = \begin{pmatrix} -1.00011 & -0.00001 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 15.24431 \\ -1.95696 & -0.99991 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 14.91540 \\ 0.00000 & 0.00000 & -1.00007 & -0.00006 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & -0.90944 & -0.99998 & 0.00000 & 0.00000 \\ -0.14915 & -0.15243 & 0.00000 & 0.00000 & 1.00000 & 2.35854 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 1.00000 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

On observe que le terme de grandissement horizontal  $R_{11}$ , comme celui de grandissement vertical  $R_{33}$  est égal à -1. La dispersion latérale  $R_{16}$  est de 15.24mm/%.

### Quadrupôles

La matrice de transfert associée au quintuplet de quadrupôles est donnée ci-dessous :

$$R_q = \begin{pmatrix} 0.00000 & 0.00000 & -1.00002 & 0.00003 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00003 & -4.36290 & -0.99984 & 0.00000 & 0.00000 \\ -1.00002 & 0.00003 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ -4.36290 & -0.99984 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 1.00000 & 1.37758 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Le changement de la direction en énergie se retrouve de la manière suivante. On retrouve deux sous-matrices identiques, la première associée aux éléments  $R_{31}R_{32}R_{41}R_{42}$  et la seconde aux éléments  $R_{13}R_{14}R_{23}R_{24}$ . Le fait que les termes  $R_{41}$  et  $R_{23}$  soient négatifs, impliquent que l'action de ces sous-matrices s'apparente à l'action de lentilles focalisantes.

### Ligne de faisceau

La ligne de faisceau est représentée par une seule matrice  $R = R_m R_q R_e$ , où  $R_m$ ,  $R_q$  et  $R_e$  sont les matrices de transfert du secteur magnétique, du quintuplet de quadrupôles et du défecteur électrostatique.

$$R = \begin{pmatrix} 0.00000 & 0.00000 & 0.52653 & 0.00003 & 0.00000 & 15.26693 \\ 0.00000 & 0.00000 & -5.31764 & -1.89919 & 0.00000 & 14.92533 \\ -0.53616 & 0.00448 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ -4.78027 & -1.90506 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & -0.73325 & -0.28995 & 1.00000 & 4.94911 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 1.00000 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Les caractéristiques optiques du spectromètre sont déduites des valeurs des éléments de la matrice  $R$ . Ainsi, la dispersion latérale est donnée par le terme  $R_{16}$  :  $\Delta D = 15.27mm\%$ .

# Table des figures

1.1	Dispositif expérimental DIAM . . . . .	3
1.2	Distribution de vitesse suivant l'axe de la tuyère pour un jet effusif et un jet supersonique . . . . .	5
1.3	Diagramme de phase expliquant la formation des agrégats d'eau . . . . .	6
1.4	Trois types de tuyère étudiées par O. Hagena et al [14] : a) Tuyère conique b) Tuyère de Laval c) Tuyère sonique . . . . .	7
1.5	Évolution de la forme de la distribution de $(CO_2)_n$ lorsque la taille moyenne des agrégats augmente [15] . . . . .	7
1.6	Schéma de la source utilisée pour former nos agrégats . . . . .	8
1.7	Schéma de l'écorceur utilisé dans le dispositif . . . . .	8
1.8	Vue schématique du dispositif d'ionisation . . . . .	9
1.9	Structure et caractéristiques du jet supersonique . . . . .	10
1.10	Température en fonction de la distance à l'endroit de la détente, pour différentes tailles de diaphragme . . . . .	10
1.11	Simulation des trajectoires des ions lors de l'accélération de 6kV sans tension d'extraction . . . . .	11
1.12	Simulation des trajectoires des ions lors de l'accélération de 6kV avec une tension d'extraction . . . . .	12
1.13	Effet de l'extraction sur l'intensité du faisceau d'agrégats . . . . .	12
1.14	Simulation de l'enveloppe du faisceau au niveau du déflecteur électrostatique, mode symétrique . . . . .	16
1.15	Simulation de l'enveloppe du faisceau au niveau du déflecteur électrostatique . . . . .	17
1.16	Simulation de l'enveloppe du faisceau au niveau de l'aimant . . . . .	18
1.17	Simulation de l'enveloppe du faisceau le long de la ligne de faisceau . . . . .	19
1.18	Déviation à l'entrée du déflecteur d'une molécule d'eau ( $m/z=18$ ) accélérée à 6kV . . . . .	20
1.19	Schéma du système de contrôle des deux chambres à fils . . . . .	21
1.20	Schéma de principe de l'utilisation des deux modules de chambre à fils . . . . .	22
1.21	Enveloppe du faisceau visualisée sur les deux chambres à fils . . . . .	23
1.22	Champ magnétique en fonction de l'intensité . . . . .	25
1.23	Masses accessibles dans le spectromètre en fonction du champ magnétique et pour une tension d'accélération donnée . . . . .	25
1.24	Spectre de masse d'agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ $n=6-17$ avec ajout de He pour $n=12$ . . . . .	26
1.25	Spectre de masse d'agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ $n=3-39$ . . . . .	27
1.26	Schéma de la molécule de pyridine . . . . .	28
1.27	Molécules d'intérêt biologique constitué de pyridine . . . . .	29
1.28	Bases d'ADN et d'ARN de type pyrimidique . . . . .	29
1.29	Spectre de masse d'agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ et d'agrégats mixtes protonés eau-pyridine . . . . .	29
1.30	Résolution en masse du pic $H^+(H_2O)_{10}$ . . . . .	30

1.31	Intensité en fonction de $m/z$ pour deux vitesses de scan de l'aimant	31
1.32	Champ magnétique en fonction de la tension de commande	32
1.33	Distribution en énergie des agrégats	33
2.1	Principe de notre temps de vol	36
2.2	Spectres de temps de vol des fragments issus de la dissociation induite par collision de l'agrégat $H^+(H_2O)_n$ ( $n=1-5$ ), à une vitesse initiale de $130 \times 10^3 \text{ m/s}$	37
2.3	Chaîne d'acquisition CAMAC	38
2.4	Mesure du temps mort du DFC	39
2.5	Mesure du temps mort du DFC	39
2.6	Test TDC	41
2.7	Mesure de la résolution du TDC	41
2.8	Fonctionnement du TDC Lecroy 3377	42
2.9	Organigramme du programme d'acquisition CAMAC	44
2.10	Exemple de résultat fourni par le programme d'analyse des résultats CAMAC lors de collisions sur le gaz résiduel	46
2.11	Exemple de résultat fourni par le programme d'analyse des résultats CAMAC	46
2.12	Chaîne d'acquisition Acqiris	47
2.13	Vérification de la fréquence d'échantillonnage de 8Ghz de la carte Acqiris	48
2.14	Signaux vérifiant la condition logique déclenchant l'acquisition	49
2.15	Signal issu de l'impact de $H_2O^+$ accéléré à 8000 V sur le MCP polarisé à -1700 V	51
2.16	Traitement du signal par analyse de Fourier	51
2.17	Signal issu de la perte d'une molécule d'eau de $H^+(H_2O)_2$ accéléré à $130 \times 10^3 \text{ m/s}$	52
2.18	Discrimination du signal par rapport au bruit par l'utilisation de la TF	52
2.19	Signal, après traitement par la TF, issu de la perte de 11 molécules d'eau de $H^+(H_2O)_{12}$ accélérée à $88 \times 10^3 \text{ m/s}$	53
2.20	Détermination des temps d'arrivée pour les signaux bruts et les signaux filtrés	54
2.21	Spectres de fragmentation de $H^+(H_2O)_3$ accéléré à $167 \times 10^3 \text{ m/s}$ . Comparaison spectres CAMAC et Acqiris	55
2.22	Schéma de notre temps de vol	57
2.23	Simulation de notre temps de vol	58
2.24	Géométrie du tdv utilisée avec le logiciel SIMION	59
2.25	Fluctuation des temps d'arrivée des fragments chargés	60
2.26	Fluctuation des temps d'arrivée des fragments neutres	61
2.27	Effet de la fluctuation des temps d'arrivée des fragments chargés sur la largeur des pics de TDV	63
2.28	Effet de la fluctuation des temps d'arrivée des fragments chargés sur la largeur des pics de TDV	64
2.29	Largeur des pics de tdv pour les différentes voies de fragmentation provenant de la dissociation induite par collision de l'agrégat $H^+(H_2O)_5$ pour trois vitesses initiales	65
2.30	Spectres de temps de vol des fragments issus de la dissociation induite par collision de l'agrégat $H^+(H_2O)_5$ pour trois vitesses initiales	65
2.31	Spectre de temps de vol des fragments issus de la dissociation induite par collision de l'agrégat $H^+(H_2O)_3$ à une vitesse initiale de $167 \times 10^3 \text{ m/s}$ sur une cible d'Ar	66
2.32	Pic de temps de vol associé au processus de capture électronique entre un atome d'Ar de la cible et l'agrégat incident $H^+(H_2O)_3$ ( $v=167 \times 10^3 \text{ m/s}$ )	67

2.33	Effet de la tension d'extraction sur le spectre de temps de vol correspondant à la perte de quatre molécules d'eau de l'agrégat $H^+(H_2O)_5$ lors d'une dissociation induite sur une cible d'Ar à une vitesse initiale de $130 \times 10^3 \text{m/s}$ . . . . .	67
2.34	Spectre de temps de vol des fragments issus de la dissociation de $H^+(H_2O)_5$ lors d'une collision sur une cible d'Ar à une vitesse initiale de $130 \times 10^3 \text{m/s}$ . . . . .	69
2.35	Efficacité de détection absolue en fonction de l'énergie d'impact pour $H^+, H$ et $H^-$ . . . . .	70
2.36	Efficacité de détection absolue en fonction de l'énergie d'impact pour $O^+, O^+$ et $O$ . . . . .	70
3.1	Spectre de masses d'agrégats $H^+(H_2O)_n$ . . . . .	74
3.2	Forme clathrate de l'agrégat $H^+(H_2O)_{21}$ . . . . .	75
3.3	Forme Eigen et Zundel . . . . .	75
3.4	Spectre de fragmentation de $H^+(H_2O)_3$ à 8 keV sur une cible d'Ar . . . . .	78
3.5	Distribution des événements de dissociation en fonction du nombre de fragments détectés pour un lot de 13517 dissociations d'agrégats $H^+(H_2O)_3$ (8keV-Ar) associés à la détection du fragment $H^+(H_2O)_2$ . . . . .	79
3.6	Distribution des événements de dissociation en fonction du nombre de fragments détectés pour un lot de 87283 dissociations d'agrégats $H^+(H_2O)_3$ (8keV-Ar) associés à la détection du fragment $H^+(H_2O)$ . . . . .	79
3.7	Évolution, en fonction de la probabilité de détection d'un fragment neutre et pour un taux donné de non-dissociation du dimère d'eau produit lors de la dissociation de $H^+(H_2O)_3$ , du rapport mesuré $N(2)/N(3)$ . . . . .	81
3.8	Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ n=5-8 . . . . .	83
3.9	Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ , n=9-11 . . . . .	83
3.10	Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ , n=5-8 . . . . .	84
3.11	Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ , n=9-12 . . . . .	84
3.12	Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ , n=15 ;18 ;21 . . . . .	85
3.13	Spectre de fragmentation des agrégats d'eau protonés $H^+(H_2O)_n$ n=1-5 . . . . .	85
3.14	Rapport de branchement de perte d'une molécule d'eau lors de CID sur $H^+(H_2O)_n$ n=2-5 à $v = 130 \times 10^3 \text{m/s}$ et n=5-8 à $v = 88 \times 10^3 \text{m/s}$ . . . . .	88
3.15	Rapport de branchement de perte de deux molécules d'eau lors de CID sur $H^+(H_2O)_n$ n=3-5 à $v = 130 \times 10^3 \text{m/s}$ et n=5-8 à $v = 88 \times 10^3 \text{m/s}$ . . . . .	89
3.16	Rapport de branchement de perte de trois molécules d'eau lors de CID sur $H^+(H_2O)_n$ n=4-5 à $v = 130 \times 10^3 \text{m/s}$ et n=5-10 à $v = 88 \times 10^3 \text{m/s}$ . . . . .	90
3.17	Rapport de branchement de perte de trois molécules d'eau lors de CID sur $H^+(H_2O)_n$ n=4-5 à $v = 130 \times 10^3 \text{m/s}$ et n=5-10 à $v = 88 \times 10^3 \text{m/s}$ . . . . .	91
3.18	Rapport de branchement de production des différents fragments chargés issus de $H^+(H_2O)_n$ n=1-5 . . . . .	92
3.19	Rapport entre les rapports de branchement de $H^+$ et $H_3O^+$ issus de $H^+(H_2O)_n$ n=1-5 . . . . .	93
3.20	Rapport de branchement de production des différents fragments ioniques issus de $H^+(H_2O)_n$ n=5-11 . . . . .	93
3.21	Rapport de branchement de production des différents ions issus de $H^+(H_2O)_n$ n=5-11 . . . . .	95
3.22	Rapport de branchement de production de $H^+(H_2O)_4$ et $H^+(H_2O)_5$ issus de $H^+(H_2O)_n$ n=6-11 . . . . .	96
3.23	Rapport de branchement de production des différents fragments ioniques issus de $H^+(H_2O)_n$ n=5-12 ;15 ;18 ;21 . . . . .	97
3.24	Taux de dissociation relatif des agrégats $H^+(H_2O)_n$ (n=1-5) sur une cible d'Ar à $v = 130 \times 10^3 \text{m/s}$ . . . . .	98

3.25	Taux de dissociation relatif des agrégats $H^+(H_2O)_n$ ( $n=5-9;11$ ) sur une cible d'Ar à $v = 88 \times 10^3$ m/s et $v = 59 \times 10^3$ m/s et $n=12;15;18;21$ à $v = 59 \times 10^3$ m/s . . . . .	99
3.26	Spectre de masse de la pyridine obtenu par impact d'électrons . . . . .	101
3.27	(a) Spectre de masse : pyridine déshydrogénée (78), pyridine ionisée (79), pyridine protonée (80) (b) idem, la pression amont étant inférieure . . . . .	102
3.28	Spectre de masse : pyridine déshydrogénée (96), pyridine ionisée (97), pyridine protonée (98), chacune associée à une molécule d'eau . . . . .	103
3.29	Spectre de masse d'agrégats d'eau et d'agrégats mixtes pyridine-eau . . . . .	103
3.30	Intensité des agrégats $PyrH^+(H_2O)_n$ en fonction de la taille . . . . .	104
3.31	Intensité d'agrégats mixtes $Pyr^+(H_2O)_n$ en fonction de la taille . . . . .	105
3.32	Intensité d'agrégats mixtes $(Pyr)_2H^+(H_2O)_n$ en fonction de la taille . . . . .	105
3.33	Spectre résultant de CID sur la pyridine protonée et de la pyridine ionisée accélérées à $95 \times 10^3$ m/s . . . . .	106
3.34	Pics principaux du spectre de fragmentation de $Pyr^+$ . . . . .	107
3.35	Structures optimisées de l'isomère conventionnel et distonique de la pyridine ionisée . . . . .	109
3.36	Pics principaux du spectre de fragmentation de $PyrH^+$ . . . . .	110
3.37	Structure optimisée de la pyridine protonée . . . . .	110
3.38	Spectres issus de CID sur trois types de pyridine ionisée chacune associée à une molécule d'eau . . . . .	111
3.39	Spectres issus de CID sur la pyridine ionisée et la pyridine protonée chacune associée à deux molécules d'eau . . . . .	112
3.40	Rapport de branchement de $PyrH_p^+$ ( $p = -1, 0, 1$ ) et de l'ensemble des autres voies de dissociation mesurées lors de CID sur $PyrH_p^+(H_2O)$ ( $p = -1, 0, 1$ ) à $95 \times 10^3$ m/s . . . . .	113
3.41	Probabilité des différents emplacements du site déprotoné de la pyridine . . . . .	114
3.42	Energie des différents isomères de pyridine déshydrogénée ionisée . . . . .	114
3.43	Rapport de branchement de production du fragment $C_4H_4H^+$ provenant de $C_5H_5NH^+(H_2O)_n$ ( $n=0,1,2$ ) et de $C_4H_4^+$ provenant de $C_5H_5N^+(H_2O)_n$ ( $n=0,1,2$ ) . . . . .	115
3.44	Rapport de branchement de production du fragment $HCNH^+$ provenant de $C_5H_5NH^+(H_2O)_n$ ( $n=0,1,2$ ) et de $HCN^+$ provenant de $C_5H_5N^+(H_2O)_n$ ( $n=0,1,2$ ) . . . . .	115
3.45	Spectre de fragmentation des agrégats protonés mixtes $PyrH^+(H_2O)_n$ , $n=0-1$ . . . . .	116
3.46	Spectre de fragmentation des agrégats protonés mixtes $PyrH^+(H_2O)_n$ , $n=2-5$ . . . . .	117
3.47	Rapport de branchement de $H_3O^+$ et $H^+(H_2O)_2$ comparés à celui de $C_5H_5NH^+$ . . . . .	118
3.48	Rapport de branchement de perte de $n$ molécules d'eau lors de la dissociation induite par collision d'agrégats mixtes $PyrH^+(H_2O)_n$ ( $n=2-5$ ) . . . . .	119
3.49	Complexe pyridine-eau. Trois points signifient une liaison hydrogène . . . . .	119
3.50	Rapport de branchement de $H_2CN^+$ et $C_4H_4H^+$ pour les agrégats $PyrH^+(H_2O)_n$ ( $n=0-5$ ) . . . . .	120
3.51	(a) Valeurs des distances (en angströms) les plus significatives concernant $Pyr(H_2O)_5$ ; (b) Valeurs des distances (en angströms) les plus significatives concernant la structure obtenue pour l'agrégat $PyrH^+(H_2O)_5$ . . . . .	121
3.52	Rapport de branchement de $H^+$ issu de la dissociation de $PyrH^+(H_2O)_n$ et $Pyr^+(H_2O)_n$ ( $n=0-2$ ) et des mêmes agrégats non protonés . . . . .	121
3.53	Comparaison entre le rapport de branchement de $C_5H_5NH^+(H_2O)_n$ ( $n=0-4$ ) et des autres rapports obtenus lors de collision sur les agrégats $C_5H_5NH^+(H_2O)_n$ ( $n=1-5$ ) . . . . .	122
3.54	Spectre de fragmentation $Pyr_2H^+$ . . . . .	123
3.55	Taux de dissociation relatif des agrégats $PyrH^+(H_2O)_n$ ( $n=0-5$ ) ainsi que de $(Pyr)_2H^+$ . . . . .	124
3.56	Géométrie optimisée du dimère de pyridine associée à une molécule d'eau . . . . .	124

# Liste des tableaux

1.1	Tensions à appliquer pour une énergie d'accélération de 30kV et de 8kV . . . . .	15
1.2	Conditions expérimentales lors de l'obtention du spectre de masse de la figure 1.24 . .	27
1.3	Conditions expérimentales lors de l'obtention du spectre de masse de la figure 1.25 . .	28
1.4	Conditions expérimentales lors de l'obtention du spectre de masse de la figure 1.29 . .	30
1.5	Conditions expérimentales lors de l'obtention des spectres de masse de la figure 1.31 .	31
2.1	Tableau récapitulatif des résolutions temporelles obtenues sur les signaux bruts et les signaux filtrés, en fonction de la fréquence d'échantillonnage et de l'amplitude des signaux	54
2.2	Largeur à mi-hauteur des deux premiers pics du spectre de fragmentation de l'agrégat $H^+(H_2O)_3$ à 8kV . . . . .	56
2.3	Fluctuation des temps d'arrivée induite par la distribution en énergie initiale, pour une dissociation de l'agrégat $H^+(H_2O)_5$ à 8kV . . . . .	61
2.4	Tableau récapitulatif des différentes causes de fluctuation des temps d'arrivée pour les fragments chargés et neutres issus de la dissociation de l'agrégat $H^+(H_2O)_5$ . . . . .	62
2.5	Largeur des différents pics de temps de vol associés aux différents fragments issus de la dissociation induite par collision de $H^+(H_2O)_3$ , $v = 167 \times 10^3 m/s$ , et $H^+(H_2O)_5$ , $v = 130 \times 10^3 m/s$ . . . . .	68

# Bibliographie

- [1] M. Tubiana, J. Dutreix, P. Jockey, *Bases Physiques de la radiothérapie et de la radiobiologie*, Paris : Masson et Cie (1963)
- [2] P. Auffinger, E. Westhof, *Water and Ion Binding Around RNA and DNA (C,G) Oligomers*, J. Mol. Biol., 300 1113 (2000)
- [3] Z. Sternovsky, M. Horányi, S. Robertson, *Collision cross sections of small water cluster*, Phys. Rev. A., 64 023203 (2001)
- [4] A.B. Ryzhkov, P.A. Ariya, *The importance of water clusters  $(H_2O)_n$  ( $n=2-4$ ) in the reaction of Criegee intermediate with water in the atmosphere*, Chem. Phys. Lett., 419 479 (2006)
- [5] Noam Agmon, *The Grotthuss mechanism*, Chem. Phys. Lett., 244 456 (1995)
- [6] T.F. Magnera, D.E. David, J. Michl, *The first twenty-eight gas-phase proton hydration energies*, Chem. Phys. Lett., 182 363 (1991)
- [7] M. Farizon, B. Farizon-Mazuy, H. Chermette, *Structure and energetics of hydrogen clusters. Structures of  $H_{11}^+$  and  $H_{13}^+$  Vibrational frequencies and infrared intensities of the  $H_{2N+1}^+$* , J. Chem. Phys., 96 1325 (1992)  
 B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, *Multiple  $H_3^+$  fragment production in single collision of fast  $H_n^+$  clusters with the atoms*, Zeit. für Phys., D33 53 (1995)  
 B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, F. Gobet, M. Carré, J.P. Buchet, P. Scheier, T.D. Märk, *Experimental evidence of critical behavior in cluster fragmentation using an event by event analysis*, Phys. Rev. Lett., 81 4108 (1998)  
 B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, F. Gobet, C. Guillermier, M. Carré, J.P. Buchet, P. Scheier, T.D. Märk, *Universal behavior in fragmentation phenomena ? The cluster case*, Eur. Phys. J. D, 5 5 (1999)  
 F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, M. Carré, T.D. Märk, *Direct evidence for back bending in the caloric curve : negative of specific heat in the hydrogen cluster fragmentation*, Phys. Rev. Lett., 89 183403 (2002)
- [8] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, M. Carré, M. Lezius, P. Scheier, T.D. Märk, *Total, partial and electron-capture cross sections for ionization of water vapor by 20-150 keV protons*, Phys. Rev. Lett., 86 3751 (2001)  
 B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, F. Gobet, M. Carré, M. Lezius, T.D. Märk, P. Scheier, *Ionization of water by 20-150 keV protons : separation of direct ionization and electron capture processes*, Phys. Rev. A. 70 (2004)  
 F. Gobet, S. Eden, B. Coupier, J. Tabet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, S. Ouaskit, M. Carré, T.D. Märk, *Electron-loss and target ionization cross sections for water vapor by 20-150 keV neutral atomic hydrogen impact*, Chem. Phys. Lett., 421 68 (2006)



- [9] J. Tabet, S. Eden, S. Feil, H. Abdoul-Carime, B. Farizon, M. Farizon, S. Ouaskit, T.D. Märk, *Absolute total and partial cross sections for ionization of nucleobases by proton impact in the Bragg peak velocity range*, Phys. Rev. A., 82 022703 (2010)
- [10] A. Kantrowitz, J. Grey, *A high intensity source for the molecular beam Part 1*, Rev. Sci. Instr., 22 328 (1951)
- [11] S. Legendre, *Etude de l'ionisation et de la dissociation d'H<sub>2</sub>O induites par collision avec des ions multichargés rapides*, Thèse de doctorat, Université de Caen (2006)
- [12] Illenberger, Momigny, *Gaseous Molecular Ions. An introduction to elementary processes induced by ionization*, Steinkopff Verlag Darmstadt p.55
- [13] O.F. Hagen, *Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flow*, Surface Science, 106 101 (1981)
- [14] O.F. Hagen, W.Obert, *Cluster formation in expanding supersonic jets : effect of pressure, temperature, nozzle size and test gas*, J. Chem. Phys., 56 1793 (1972)
- [15] J.M. Soler, N. García, O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, *Microcluster growth : Transition from successive monomer addition to coagulation*, Phys. Rev. Let. 49 1857 (1982)
- [16] D. Barschdorff, *Carrier gas effects on homogenous nucleation of water vapor in a shock tube*, Phys. Fluids, 18 529 (1975)
- [17] H. C. W. Beijerinck, N. F. Verster, *Absolute intensities and perpendicular temperatures of supersonic beams of polyatomic gases*, Physica B+C, 111 327 (1981)
- [18] G. Hadinger, *Accélération et analyse de fragments d'ADN à l'aide d'un spectromètre de masse*, LYCEN RI 2000/57 (2000)
- [19] M. Ignacio, *Modélisation de l'influence des steerers sur une particule chargée et mise en place du programme de traitement des chambres à fils*, Rapport de stage de L2, Institut de Physique Nucléaire de Lyon (2008)
- [20] Z.P. Wang, P.M. Dinh, P.-G Reinhard, E. Suraud, G. Bruny, C. Montano, S. Feil, S. Eden, H. Abdoul-Carime, B. Farizon, M. Farizon, S. Ouaskit, T. D. Märk, *Microscopic studies of atom-water collisions*, Int. J. Mass. Spec., 285 143 (2009)
- [21] M. C. Sicilia, A. Nio, C. Muoz-Caro, *Mechanism of pyridine protonation in water clusters of increasing size*, J. Phys. Chem. A, 109 8341 (2005)
- [22] NIST Chemistry WebBook [<http://webbook.nist.gov/chemistry>]
- [23] J. Tabet, *Irradiation de molécules biologiques (bases de l'ADN et de l'ARN) par impact de protons dans le domaine de vitesse du pic de Bragg (20-150 keV/uma)*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, p.12 (2007)
- [24] B. Mercadal, *Développement d'outils informatiques d'analyse de données par le Dispositif d'Irradiation d'Agrégats de Molécules d'Intérêt Biologique (DIAM)*, Rapport de Stage M1, Institut de Physique Nucléaire de Lyon (2009)
- [25] A. Papoulis, "Signal Analysis" Mc Graw-Hill, Int. Ed (1984)
- [26] W.C Wiley, I.H. McLaren, *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*, Rev. Sci. Instrum. , 26, 1150 (1955)
- [27] L. Cordis, G. Ganteför, J. Hesslich, A. Ding, *An improved clusterion-photoelectron coincidence technique for the investigation of the ionisation dynamics of clusters*, Z. Phys. D, 3 323 (1986)

- [28] F. Gobet, *Fragmentation de molécules et d'agrégats moléculaires induite par collision avec un atome à haute vitesse (vitesse relative de l'ordre de  $c/100$ )*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Ch.2 p.46-53(2001)
- [29] B. Seredyuk, R.W. McCullough, H. Tawara, H.B. Gilbody, D. Bodewits, R. Hoekstra, A.G.G.M. Tielens, P. Sobocinski, D. Pesic, R. Hellhammer, B. Sulik, N. Stolterfoht, O. Abu-Haija, E.Y. Kamber, *Charge exchange and dissociative processes in collision of slow  $He^{2+}$  ions with  $H_2O$  molecule*, Phys. Rev. A, 71 022705 (2005)
- [30] B.L. Peko, T.M. Stephen, *Absolute detection efficiencies of low energy  $H$ ,  $H^-$ ,  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  incident on a multichannel plate detector*, Nucl. Instrum. Methods in Physics Research B, 171, 597 (2000)
- [31] T.M. Stephen, B.L. Peko, *Absolute calibration of a multichannel plate detector for low energy  $O$ ,  $O^-$  and  $O^+$* , Nucl. Instrum. Methods in Physics Research B, 171, 1355 (2000)
- [32] Z. Shi, J.V. Ford, S. Wei, A.W. Castleman Jr., *Water clusters : contributions of binding energy and entropy to stability*, J. Chem. Phys., 99 8009 (1993)
- [33] G.E. Walrafen, Y.C. Chu, H.R. Carlon, *Energy, enthalpy and volume change of hydrogen-bond formation in large, charged, water vapor clusters,  $H^+(H_2O)_c$ , determined from mass spectral distributions*, J. Phys. Chem. A, 106 933 (2002)
- [34] T. van Mourik, V.I. Danilov, E. Gonzalez, A. Deriabina, V.I. Poltev, *Indication of water droplet formation in hydrated clusters of cytosine and adenine : an electronic structure study using B3LYP, LMP2 and PM6*, Chem. Phys. Lett., 445 303 (2007)
- [35] N. Vyas, A.K. Ohjha, *Interaction of alanine with small water clusters ; Ala- $(H_2O)_n$   $n=(1-3)$  : A density functional study*, J. Mol. Struct., 940 95 (2010)
- [36] R. Moro, R. Rabinovitch, V.V. Kresin, *Amino-acid and water molecules adsorbed on water clusters in a beam*, J. Chem. Phys., 123 074301 (2005)
- [37] B. Liu, S. Brønsted Nielsen, P. Hvelplund, H. Zettergren, H. Cederquist, B. Manil, B.A. Huber, *Collision-induced dissociation of hydrated adenosine monophosphate nucleotide ions : protection of the ion in water nanoclusters*, Phys. Rev. Lett., 97 133401 (2006)
- [38] S.-S. Lin, *Detection of large water clusters by a low rf quadrupole mass filter*, Rev. Sci. Instr., 44 516 (1973)
- [39] J.Q. Searcy, J.B. Fenn, *Clustering of water on hydrated protons in a supersonic free jet expansion*, J. Chem. Phys., 61 5282 (1974)
- [40] G.M. Lancaster, F. Honda, Y. Fukuda, J.W. Rabalais, *Secondary ion mass spectrometry of molecular solids. Cluster formation during ion bombardment of frozen water, benzene, and cyclohexane*, J. Am. Chem. Soc., 101 1951 (1979)
- [41] D. Dreyfuss, H.Y. Wachman, *Measurements of relative concentrations and velocities of small clusters ( $n \leq 40$ ) in expanding water vapor flows*, J. Chem. Phys., 76 2031 (1982)
- [42] U. Nagashima, H. Shinohara, N. Nishi, H. Tanaka, *Enhanced stability of ion-clathrate structures for magic number water clusters*, J. Chem. Phys., 84 209 (1986)
- [43] J.W. Shin, N.I. Hammer, E.G. Diken, M.A. Johnson, R.S. Walters, T.D. Jaeger, M.A. Duncan, R.A. Christie, K.D. Jordan, *Infrared signature of structures associated with the  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=6$  to 27) clusters*, Science, 304 1137 (2004)

- [44] L. Belau, K.R. Wilson, S.R. Leone, M. Ahmed, *Vacuum ultraviolet (VUV) photo-ionization of small water clusters*, J. Phys. Chem. A, 111 10075 (2007)
- [45] K. McQuinn, F. Hof, J.S. McIndoe, *Collision-induced dissociation of protonated nanodroplets*, Int. J. Mass. Spec., 279 32 (2009)
- [46] A.J. Stace, C. Moore, *A correlation between structure and reactivity in ion clusters*, Chem. Phys. Lett., 96 80 (1983)
- [47] Z. Shi, S. Wei, J.V. Ford, A.W. Castleman Jr., *Clathrate structures in water-methanol mixed clusters*, Chem. Phys. Lett., 200 142 (1992)
- [48] V. Hermann, B.D. Kay, A.W. Castleman Jr., *Evidence for the existence of structures in gas-phase homomolecular clusters of water*, Chem. Phys. 72 185 (1982)
- [49] O. Echt, D. Kreisle, M. Knapp, E. Recknagel, *Evolution of "Magic numbers" in mass spectra of water clusters*, Chem. Phys. Lett., 108 401 (1984)
- [50] S. König, H.M. Fales, *Formation and decomposition of water clusters as observed in a triple quadrupole mass spectrometer*, J. Am. Soc. Mass. Spec., 9 814 (1998)
- [51] C.-C. Wu, C.K. Lin, H.C. Chang, J.C. Jiang, J.-L. Kuo, M.L. Klein, *Protonated clathrate cages enclosing neutral water molecules :  $H^+(H_2O)_{21}$  and  $H^+(H_2O)_{28}$* , J. Chem. Phys., 122 074315 (2005)
- [52] A. Khan, *Theoretical studies of the clathrate structures of  $(H_2O)_{20}$ ,  $H^+(H_2O)_{20}$  and  $H^+(H_2O)_{21}$* , Chem. Phys. Lett., 217 443 (1994)
- [53] D.J. Wales, M.P. Hodges, *Global minima of water clusters  $(H_2O)_n$ ,  $n \leq 21$ , described by an empirical potential*, Chem. Phys. Lett., 286 65 (1998)
- [54] M.P. Hodges, D.J. Wales, *Global minima of protonated water clusters*, Chem. Phys. Lett., 324 279 (2000)
- [55] F. Lebsir, A. Bouyacoub, D. Bormann, A. Krallafa, *Theoretical investigations of  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CO_2$  and  $N_2$  guest molecules into a dodecahedron water clusters*, J. Mol. Struc., 864 42 (2008)
- [56] S. Wei, Z. Shi, A.W. Castleman Jr., *Mixed cluster ions as a structure probe : experimental evidence for clathrate structure of  $H^+(H_2O)_{20}$  and  $H^+(H_2O)_{21}$* , J. Chem. Phys., 94 3268 (1991)
- [57] M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *Infrared Spectroscopic evidence for protonated water clusters forming nanoscale cages*, Science, 304 1134 (2004)
- [58] J.L. Kassner, D.L. Hagen, *Comment on "Clustering of water on hydrated protons in a supersonic free jet expansion"*, J. Chem. Phys., 64 1860 (1976)
- [59] P.M. Holland, A.W. Castleman Jr., *A model for the formation and stabilization of charged water clathrates*, J. Chem. Phys., 72 5984 (1980)
- [60] A. Khan, *Ab initio studies of  $(H_2O)_{20}H^+$  and  $(H_2O)_{21}H^+$  prismatic, fused cubic and dodecahedral clusters : can  $H_3O^+$  ion remain in cage cavity ?*, Chem. Phys. Lett., 319 440 (2000)
- [61] S.S. Iyengar, M.K. Petersen, T.J.F. Day, C.J. Burnham, V.E. Teige, G.A. Voth, *The properties of ion-water clusters. 1. The protonated 21 water cluster*, J. Chem. Phys., 123 084309 (2005)
- [62] P. Kebarle, S.K. Searles, A. Zolla, J. Scarborough, M. Arshadi, *The solvation of the hydrogen ion by water molecules in the gas phase. Heat and entropies of solvation of individual reaction*, J. Am. Chem. Soc., 89 6393 (1967)

- [63] M. Eigen, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 1 340 (1954)
- [64] G. Zundel, *The hydrogen bond : recent developments in theory and experiment*, Eds. North Holland Amsterdam, vol 2 chap 15 (1976)
- [65] J.M. Headrick, E.G. Diken, R.S. Walters, N.I. Hammer, R.A. Christie, J. Cui, E. Myshakin, M.A. Duncan, M.A. Johnson, K.D. Jordan, *Spectral signatures of hydrated proton vibrations in water clusters*, *Science*, 308 1765 (2005)
- [66] U.W. Schmitt, G.A. Voth, *The computer simulation of proton transport in water*, *J. Chem. Phys.*, 111 9361 (1999)
- [67] J.-C. Jiang, Y.-S. Wang, H.-C. Chang, S.H. Lin, Y.T. Lee, G. Niedner-Schatteburg, H.-C. Chang, *Infrared spectra of  $H^+(H_2O)_{5-8}$  clusters : Evidence for symmetric proton hydration*, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 1398 (2000)
- [68] G.E. Douberly, R.S. Walters, J. Cui, K.D. Jordan, M.A. Duncan, *Infrared spectroscopy of small protonated water clusters,  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=2-5$ ) : isomers, argon tagging, and deuteration*, *J. Phys. Chem. A*, 114 4570 (2010)
- [69] G. Corongiu, R. Kelterbaum, E. Kochanski, *Theoretical studies of  $H^+(H_2O)_5$* , *J. Phys. Chem.*, 99 8038 (1995)
- [70] C. Lee, C. Sosa, J.J. Novoa, *Evidence of the existence of dissociated water molecules in water clusters*, *J. Chem. Phys.*, 103 4360 (1995)
- [71] David J. Anick, *Comparison of octameric and decameric water zwitterions*, *J. Mol. Struc.*, 574 109 (2001)
- [72] K.S. Kim, M. Dupuis, G.C. Lie, E. Clementi, *Revisiting small clusters of water molecules*, *Chem. Phys. Lett.*, 131 451 (1986)
- [73] I.P. Buffey, W. Byers Brown, H.A. Gebbie, *Icosahedral water clusters*, *Chem. Phys. Lett.*, 148 281 (1988)
- [74] O. Loboda, V. Goncharuk, *Theoretical study on icosahedral water clusters*, *Chem. Phys. Lett.*, 484 144 (2010)
- [75] S.D. Belair, J.S. Francisco, S.J. Singer, *Hydrogen bonding in cubic  $(H_2O)_8$  and  $OH^+(H_2O)_7$  clusters*, *Phys. Rev. A*, 71 013204 (2005)
- [76] S.J. Singer, S. McDonald, L. Ojamäe, *Topology versus temperature : thermal behavior of  $H^+(H_2O)_8$  and  $H^+(H_2O)_{16}$* , *J. Chem. Phys.*, 112 710 (2000)
- [77] K. Honma, L.S. Sunderlin, P.B. Armentrout, *Reactions of protonated water clusters with deuterated ammonia :  $H^+(H_2O)_n$  ( $n = 1 - 4$ ) +  $ND_3$* , *Int J. Mass Spec.*, 117 237 (1992)
- [78] K. Honma, L.S. Sunderlin, P.B. Armentrout, *Guided-ion beam studies of the reactions of protonated water clusters  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=1-4$ ) with acetonitrile*, *J. Chem. Phys.*, 99 1623 (1993)
- [79] N.F. Dalleska, K. Honma, P.B. Armentrout, *Stepwise solvation enthalpies of protonated water clusters : Collision induced dissociation as an alternative to equilibrium studies*, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 12125 (1993)
- [80] Y. Kawai, S. Yamaguchi, Y. Okada, K. Takeuchi, *Reactions of size-selected protonated water clusters  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=2-6$ ) with an acetone molecule in a guided ion beam apparatus*, *Int. J. Mass. Spec.*, 220 375 (2002)
- [81] Y. Kawai, S. Yamaguchi, Y. Okada, K. Takeuchi, Y. Yamauchi, S. Ozawa, H. Nakai, *Reactions of protonated water clusters  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=1-6$ ) with dimethylsulfoxide in a guided ion beam apparatus*, *Chem. Phys. Lett.*, 377 69 (2003)

- [82] S. Tomita, J.S Forster, P. Hvelplund, A.S. Jensen, S.B. Nielsen, *High energy collisions of protonated water clusters*, Eur. Phys. J. D, 16 119 (2001)
- [83] Y. Lemaréchal, *Développement du dispositif d'acquisition et exploitation des données du Dispositif d'Irradiation d'Agrégats de Molécules biologiques*, Rapport de stage M1 (2010)
- [84] L. Adoui, A. Cassimi, B. Gervais, J.-P. Grandin, L. Guillaume, R. Maisonne, S. Legendre, M. Tarisien, P. López-Tarifa, M.-F. Politis, M.-A. Hervé du Penhoat, R. Vuillemier, M.-P. Gageot, I. Tavernelli, M. Alcami, F. Martin, *Ionization and fragmentation of water clusters by fast highly charged ions*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., 42 075101 (2009)
- [85] C.Q. Jiao, C.A. DeJoseph Jr., R. Lee, A. Garscadden, *Kinetics of electron impact ionization and ion molecule reactions of pyridine*, Int. J. Mass. Spec., 257 34 (2006)
- [86] C.Q. Jiao, J.A. Boatz, C.A. DeJoseph Jr., A. Garscadden, *Condensation reaction of  $C_4H_4^+$  with pyridine*, Int. J. Mass. Spec., 288 22 (2009)
- [87] Y. Hu, X. Wang, R. Lu, *Formation and dissociation of protonated pyridine-methanol cluster ions at 355 and 266 nm*, Chemical Physics Letters, 328 337 (2000)
- [88] Y. Li, R. Lu, Y. Lu, X. Wang, *Multiphoton ionization and ab initio calculation studies of pyridine-water clusters using time of flight mass spectrometer*, Chemical Physics Letters, 333 153 (2001)
- [89] Y. Li, X.-H. Liu, X.-Y. Wang, N.-Q. Lou, *Multiphoton ionization and ab initio calculation studies of the hydrogen bonded clusters  $C_4H_5N - (H_2O)_n$* , J. Phys. Chem. A, 103 2572 (1999)
- [90] S.Y. Han, J.K. Song, J.H. Kim, H.B. Oh, S.K. Kim, *Photoelectron spectroscopy of pyridine cluster anions,  $(Py)_n^-$  ( $n=4-13$ )*, J. Chem. Phys., 111 4041 (1999)
- [91] W. K. Thompson, *A study of ammonium, lithium, silver and pyridinium nitrates in saturated solution in pyridine and, together with potassium nitrate, in pyridine-water mixtures, by means of infrared absorption spectroscopy*, J. Chem. Soc., 4028 (1964)
- [92] S.C. Mohr, W.D. Wilk, G.M. Barrow, *The association of water with bases and anions in an inert solvent*, J. Am. Chem. Soc., 87 3048 (1965)
- [93] J.S. Lomas, F. Maurel, *Water and alcohol(s) : what's the difference ? A proton NMR and DFT study of hetero-association with pyridine*, J. Org. Chem., 21 464 (2008)
- [94] J.R. Johnson, S.D. Christian, H.E. Affsprung, *Johnson et al., The molecular complexity of water in organic solvents*, J. Chem. Soc. (1967)
- [95] J.R. Johnson, P.J. Kilpatrick, S.D. Christian, H.E. Affsprung, *The hydration of pyridine in organic solvents*, J. Phys. Chem., 72 3223 (1968)
- [96] P. Ausloos, *On the structure of  $C_4H_4^+$  produced in the unimolecular fragmentation of  $C_6H_6^+$  and  $C_5H_5N^+$* , J. Am. Chem. Soc., 103 3931 (1981)
- [97] R.J. Dickinson, D.H. Williams., *Rearrangement reactions in aromatic systems upon electron impact : the cases of pyridine and fluorobenzene*, J. C. S. Pekin II, 1363 (1972)
- [98] D.H. Williams, J. Ronayne, *Hydrogen randomisation in pyridine upon electron impact* Chem. Commun. 1129 (1967)
- [99] H. Ichikawa, M. Ogata, *Hydrogen bonding of water to onium ions. Hydration of substituted pyridinium ions and related systems*, J. Am. Chem. Soc., 95 806 (1973)

- [100] H. M. Rosenstock, K. E. McCulloh., *On the mechanisms of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ionization and fragmentation*, Int. J. Mass. Spec., 25 327 (1977)
- [101] J.H.D. Eland, J. Berkowitz, *Rates of unimolecular pyridine ion decay and the heat of formation of C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>*, Int. J. Mass. Spec., 28 298 (1978)
- [102] C. Lifshitz, D. Gibson, K. Levsen, I. Dotan, *The gas-phase chemistry of C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>*, Int. J. Mass. Spec., 40 157 (1981)
- [103] C. Lifshitz, *Time-dependent mass spectra and breakdown graphs. 2. The kinetic shift in pyridine*, J. Phys. Chem., 86 606 (1982)
- [104] R. Arakawa, M. Arimura, Y. Yoshikawa, *Metastable transition of pyridine and perdeuteropyridine, appearance energies and mass-spectral isotope effects*, Int. J. Mass. Spec., 64 227 (1985)
- [105] E. Gridelet, R. Locht, A.J. Lorquet, J.C. Lorquet, B. Leyh, *How ergodic is the fragmentation of the pyridine cation? A maximum entropy analysis*, Int. J. Mass. Spec., 228 389 (2003)
- [106] W. Wagner-Redeker, A.J. Illies, P.R. Kemper, M.T. Bowers, *Structure and reactivity of gas phase ions : C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>*, J. Am. Chem. Soc., 105 5719 (1983)
- [107] P.C. Burgers, J.L.Holmes, *Fragmentation rate constants and appearance energies for reactions having a large kinetic shift and the energy partitioning in their metastable decomposition*, Int. J. Mass. Spec., 58 15 (1984)
- [108] R.Arakawa, Y. Yoshikawa, *Time-resolved unimolecular reactions of pyridine ions by means of trapped-ion mass spectrometry*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60 49 (1987)
- [109] D.J. Lavorato, J.K. Terlouw, T.K. Dargel, W. Koch, G.A. McGibbon, H. Schwarz, *Observation of the hammick intermediate : reduction of the pyridine-2-ylid ion in the gas phase*, J. Am. Chem. Soc., 118 11898 (1996)
- [110] D.J. Lavorato, J.K. Terlouw, G.A. McGibbon, T.K. Dargel, W. Koch, H. Schwarz, *Generation of neutral and cationic hydrogen shift isomers of pyridine : a combined experimental and computational investigation*, Int. J. Mass. Spec., 179 7 (1998)
- [111] P. Gerbeaux, M. Barbieux-Flammang, J.K. Terlouw, R. Flammang, *Definitive characterization of some C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup> and C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sup>+</sup> radical cations by associative ion-molecule reactions*, Int. J. Mass. Spec., 206 91 (2001)
- [112] K.J. Jobst, J. De Winter, R. Flammang, J.K. Terlouw, P. Gerbeaux, *Differentiation of the pyridine radical cation from its distonic isomers by ion molecule reaction with dioxygen*, Int. J. Mass. Spec., 286 83 (2009)
- [113] T.K. Dargel, W. Koch, D.J. Lavorato, G.A. McGibbon, J.K. Terlouw, H. Schwarz, *Pyrazine diradicals, carbenes, ylides, and distonic ions probed by theory and experiment*, Int. J. Mass. Spec., 185 925 (1999)
- [114] Y. Ibrahim, R. Mabrouki, M. Meot-Ner, M. Samy El-Shall, *Hydrogen bonding interactions of pyridine with water : stepwise solvation of distonic cations*, J. Phys. Chem. A, 111 1006 (2007)
- [115] C.H. DePuy, S.R. Kass, G.P. Bean, *Formation and reactions of heteroaromatic anions in the gas phase*, J. Org. Chem., 53 4427 (1988)
- [116] M. Meot-Ner, S.A. Kafafi, *Carbon acidities of aromatic compounds*, J. Am. Chem. Soc., 110 6297 (1988)
- [117] B.S. Schafman et P.G. Wenthold, *Regioselectivity of pyridine deprotonation in the gas phase*, J. Org. Chem., 72 1645 (2007)

- [118] S. Yao, X. Zhang, L. Zhang, C. Wang, Y. Guo, *Study of the coupling reaction of pyridine in the gas phase*, Rap. Commun. Mass. Spec., 21 1739 (2007)
- [119] L. Sacconi, P. Paoletti, M. Ciampolini, *Thermochemical studies. 2. Thermodynamic quantities of neutralization of pyridine bases in water*, J. Am. Chem. Soc., 82 3831 (1960)
- [120] C.L. Liotta, E.M. Perdue, H.P. Hopkins Jr., *Thermodynamics of acid-base equilibria. 6. Ionization of substituted pyridinium ions*, J. Am. Chem. Soc., 96 7308 (1974)
- [121] D.H. Aue, H.M. Webb, M.T. Bowers, C.L. Liotta, C.J. Alexander, H.P. Hopkins Jr., *A quantitative comparison of gas and solution phase basicities of substituted pyridines* J. Am. Chem. Soc. 98 854 (1976)
- [122] E.M. Arnett, B. Chawla, L. Bell, M. Taagepera, W.J. Hehre, R.W. Taft, *Solvation and hydrogen bonding of pyridinium ions*, J. Am. Chem. Soc., 99 5729 (1977)
- [123] W.R. Davidson, J. Sunner, P. Kebarle, *Hydrogen bonding of water to onium ions. Hydration of substituted pyridinium ions and related systems*, J. Am. Chem. Soc., 101 1675 (1979)
- [124] P.D. Tohmas, R.J.S. Morrison, *Measurement of the proton affinities of some methyl substituted pyrimidines via the kinetic method on a pentaquadrupole mass spectrometer*, Int. J. Mass. Spec., 194 133 (2000)
- [125] H.T. Le, P. Gerbeaux, R. Flammang, M.T. Nguyen, *Collisional activation of protonated halogeno-pyridines : different behaviour of target gases*, Chemical Physics Letters, 323 71 (2000)
- [126] A. Dkhissi, L. Adamowicz, G. Maes, *Density functional theory study of the hydrogen bonded pyridine-H<sub>2</sub>O complex : a comparison with RHF and MP2 methods and with experimental data*, J. Phys. Chem. A, 104 2112 (2000)
- [127] Z.-L. Cai, J.R. Reimers, *The first singlet ( $n,\pi^*$ ) and ( $\pi,\pi^*$ ) excited states of the hydrogen-bonded complex Water and pyridine*, J. Phys. Chem. A, 106 8769 (2002)
- [128] K.V. Berezin, V.V. Nechaev, S.N. Zotov, *Hydrogen bond effects on the fundamental vibration frequencies of pyridine*, J. Struc. Chem, 45 388 (2004)
- [129] I. Pápai, G. Jancsó, *Hydrogen bonding in methyl substituted pyridine-water complexes : a theoretical study*, J. Phys. Chem. A, 104 2132 (2000)
- [130] T. Malaspina, K. Coutinho, S. Canuto, *Ab initio calculation of hydrogen bonds in liquids : a sequential Monte Carlo quantum mechanics study of pyridine in water*, J. Chem. Phys., 117 1693 (2002)
- [131] M.R. Zakin, S.G. Grubb, H.E. King Jr., D.R. Herschbach, *High pressure study of associated media : Raman scattering of pyridine complexes in aqueous solution*, J. Chem. Phys., 84 1080 (1986)
- [132] M.C. Sicilia, C. Muñoz-Caro, A. Niño, *Theoretical analysis of pyridine protonation in water clusters of increasing size*, ChemPhysChem , 6 139 (2005)
- [133] J. Rozière, J.M. Williams, E. Grech, Z. Malarski, L. Sobczyk, *A strong asymmetric N-H-N hydrogen bond : neutron diffraction and IR spectroscopic studies of 4-aminopyridine hemiperchlorate*, J. Chem. Phys., 72 6117 (1980)
- [134] M.F. Rode, A.L. Sobolewski, *Photophysics of inter- and intra- molecularly hydrogen bonded systems : Computational studies of pyrrole-pyridine complex and 2(2'pyridyl)pyrrole*, Chem. Phys., 347 413 (2008)

- [135] S. Schlücker, R.K. Singh, B.P. Asthana, J. Popp, W.Kiefer, *Hydrogen bonded pyridine-water complexes studied by density functional theory and raman spectroscopy*, J. Phys. Chem. A, 105 9983 (2001)
- [136] M. Farizon, B. Farizon, H. Aboul-Carime, G. Bruny, S. Eden, S. Feil, C. Montano, *Procédé d'analyse à temps de vol en tandem et appareil d'analyse en faisant application*, Dépôt de brevet n° 09 58991, 15 décembre 2009





Titre :

Production et caractérisation d'agrégats moléculaires protonés contenant un nombre donné de molécules d'eau auprès du dispositif DIAM

---

RESUME :

La compréhension de l'irradiation à l'échelle du nanomètre dans les systèmes biomoléculaires nécessite l'observation de caractéristiques nouvelles auxquelles les développements techniques actuels nous permettent d'accéder. Ce travail se situe au coeur de la construction du nouveau dispositif DIAM Dispositif d'Irradiation d'Agrégats de Molécules biologiques développé à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Le développement d'une source d'agrégats associée à un spectromètre de masse à double focalisation a permis l'obtention des premiers faisceaux d'agrégats moléculaires protonés sélectionnés en masse. De plus, un système de détection innovant a été développé et validé dans des expériences de dissociations d'agrégats d'eau protonés par collision sur un gaz. Les résultats obtenus contribuent à la connaissance de la stabilité et de la structure des petits agrégats d'eau protonés et des agrégats mixtes d'eau et de pyridine protonés.

---

Title :

Production and characterization of protonated molecular clusters containing a given number of water molecules with the DIAM set-up.

---

Nanoscale characterization of irradiation in biomolecular systems requires observation of novel features which are now achievable with the recent technical progress. This work is a central part in the development of DIAM which is a new experimental set-up devoted to irradiation of biomolecular clusters at the Institut de Physique Nucléaire de Lyon. The development of the cluster source and of a double focusing mass spectrometer leads to the production of intense beams of mass selected protonated molecular clusters. Combined with this mass selected cluster beams an innovative detection technique is demonstrated in collision induced dissociation experiments. The results contribute to the knowledge of the stability and the structure of the small protonated water clusters and mixed clusters of water and pyridine

---

Keywords : Mass spectrometry – water clusters – pyridine – collision induced dissociation – time of flight – detection event by event

---

MOTS-CLES : Spectrométrie de masse, agrégats d'eau, pyridine, dissociation induite par collision, temps de vol, détection événement par événement